

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Уральский государственный университет им. А.М. Горького”

УДК 537.226; 537.624; 544.13

Регистрационный № 01200906539

Инв. № 263.4

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по инновационной деятельности

\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.

“ 15 ” сентября 2010 г.

М.П.

**ОТЧЕТ**  
**О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

Проведение поисковых научно-исследовательских работ в области разработки  
наноструктурированных сред с улучшенными магнитными, электрическими  
и оптическими свойствами для функциональной электроники в центре коллективного пользования  
научным оборудованием «Уральский ЦКП «Современные нанотехнологии» УрГУ  
им. А.М. Горького»  
(итоговый)

Этап №4 «Проведение дополнительных исследований,  
обобщение и оценка результатов исследований»

2009-07-5.2-00-08-094

Государственный контракт от 02 октября 2009 г. № 02.552.11.7069

мероприятие 5.2

Руководитель проекта

директор УЦКП СН УрГУ, д. ф.-м. н., профессор \_\_\_\_\_ Шур В.Я.

Екатеринбург 2010

### Список основных исполнителей

Научный руководитель, директор УЦКП СН, д.ф.м.н., проф.	<u>15.09.10</u>	Шур В.Я. (раздел 1, 4, введение, заключение)
Исполнители:		
ассистент, к.х.н.	<u>15.09.10</u>	Аксенова Т.В. (раздел 3)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Аликин Д.О. (раздел 4)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Ахматханов А.Р. (раздел 4)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Балымов К.Г. (раздел 2)
зав. сектором, к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Батурин И.С. (раздел 4)
лаборант-иссл., студент	<u>15.09.10</u>	Бучкевич А.А. (раздел 2)
зав. каф., д.ф.-м.н., проф.	<u>15.09.10</u>	Васьковский В.О. (раздел 1, 2)
н.с., к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Волчков С.О. (раздел 2)
доцент, к.х.н.	<u>15.09.10</u>	Вылков А.И. (раздел 1, 3)
доцент, к.х.н., доцент	<u>15.09.10</u>	Гаврилова Л.Я. (раздел 3)
лаборант-иссл., студент	<u>15.09.10</u>	Горьковенко А.Н. (раздел 2)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Долбилов М.А. (раздел 4)
м.н.с.	<u>15.09.10</u>	Зеленовский П.С. (раздел 4)
доцент, к.х.н., доцент	<u>15.09.10</u>	Зуев А.Ю. (раздел 3)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Иевлев А.В. (раздел 4)
м.н.с.	<u>15.09.10</u>	Киселев Е.А. (раздел 3)
с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Кузнецов Д.К. (раздел 4)
лаборант-иссл., студент	<u>15.09.10</u>	Кулеш Н.А. (раздел 2)
в.н.с., д.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Курляндская Г.В. (раздел 2)

зав. сект., к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Лепаловский В.Н. (раздел 2)
н.с., к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Лобов А.И. (раздел 4)
лаб., студент	<u>15.09.10</u>	Маюра Н.С. (раздел 2)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Мингалиев Е.А. (раздел 4)
м.н.с.	<u>15.09.10</u>	Небогатиков М.С. (раздел 4)
с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Николаева Е.В. (раздел 4)
зав. сектором, к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Пелегов Д.В. (раздел 1, 4)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Сарманова М.Ф. (раздел 4)
с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Свалов А.В. (раздел 2)
доцент, к.х.н.	<u>15.09.10</u>	Филонова Е.А. (раздел 3)
ведущий инженер, аспирант	<u>15.09.10</u>	Цветков Д.С. (раздел 3)
декан химического факультета, д.х.н., профессор	<u>15.09.10</u>	Черепанов В.А. (раздел 1, 3)
м.н.с., аспирант	<u>15.09.10</u>	Шихова В.А. (раздел 4)
зав. сектором, к.ф.-м.н.	<u>15.09.10</u>	Шишкин Е.И. (раздел 4)
н.с.	<u>15.09.10</u>	Ювченко А.А. (раздел 2)

## РЕФЕРАТ

Отчет 173 с., 5 ч., 97 рис., 12 табл., 52 источника, 2 прил.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СРЕДЫ, ПЛЁНОЧНЫЕ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СРЕДЫ, МАГНИТНЫЕ СЕНСОРЫ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ, НАНОДОМЕННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ, ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА, ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА.

**Цели проекта:** 1) использование научных приборов и оборудования, а также методов научных исследований, разработанных и освоенных УЦКП «Современные нанотехнологии» УрГУ при проведении поисковых НИР в области разработки наноструктурированных сред с улучшенными магнитными, электрическими и оптическими свойствами для функциональной электроники, развития и совершенствования методов выполнения измерений для исследований в форме коллективного пользования; 2) проведение исследований, направленных на создание и оптимизацию свойств широкого спектра наноструктурированных сред, включая: наноструктурированные плёночные магниточувствительные среды и быстрозакалённые магнитомягкие сплавы; функциональные оксидные наноматериалы; эпитаксиальные пленки и наноструктурированные фториды; сегнетоэлектрические наноматериалы.

**На четвертом этапе выполнены следующие основные работы:**

- 1) Разработан технологический процесс производства сенсоров магнитного поля, функционирующих на основе магниторезистивного эффекта и эффекта гигантского магнитного импеданса: получены и испытаны магнитные сенсоры.
- 2) Изготовлены опытные образцы элементов среднетемпературного топливного элемента: сформирована ячейка, нанесены покрытия и проведено спекание.
- 3) Разработаны и апробированы методы измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения и создана установка для проведения измерений.
- 4) Изготовлены макеты преобразователей длины волны лазерного излучения на основе ниобата лития с периодической доменной структурой и измерены их основные характеристики.
- 5) Проведены патентные исследования.
- 6) Проведена технико-экономическая оценка рыночного потенциала полученных результатов.
- 7) Разработаны методические рекомендации по определению стоимости услуг организациям по обеспечению научных исследований.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1. Обобщение результатов предыдущих этапов работ .....	9
1.1. Разработка методик получения и аттестации наноструктурированных магнитных плёнок с использованием современного высокотехнологичного оборудования .....	9
1.1.1. Разработка методик получения многослойных плёночных магнитных структур .....	9
1.1.2. Создание методик аттестации плёночных сверхрешёток и сэндвичей по структурным, магнитным и магнитоэлектрическим свойствам .....	11
1.1.3. Исследование влияния толщин слоистых компонентов и параметров их наноструктурирования на функциональные магнитные и электрические свойства плёночных сэндвичей .....	14
1.2. Разработка методов получения сложнооксидных материалов, исследования их фазового состава и химической и механической совместимости в топливных элементах .....	16
1.2.1. Разработка методов получения сложнооксидных материалов .....	16
1.2.2. Проведение структурных исследований фазового состава сложнооксидных материалов .....	19
1.2.3. Химическая и механическая совместимость материалов в топливных элементах. Электротранспортные свойства. ....	25
1.3. Экспериментальное и методами компьютерного моделирования изучение формирования микро- и нанодоменных структур и разработка методик их создания в монокристаллах ниобата лития .....	27
1.3.1. Изучение формирования микро- и нанодоменных структур в пластинах ниобата лития .....	27
1.3.2. Компьютерное моделирование процесса формирования периодической доменной структуры в пластинах ниобата лития .....	32
1.3.3. Разработка методик создания микро- и нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития .....	36
2. Разработка технологического процесса производства сенсоров магнитного поля, функционирующих на основе магниторезистивного эффекта и эффекта гигантского магнитного импеданса: получение и испытание магнитных сенсоров .....	44
2.1. Анализ структурных и электрических схем сенсоров магнитного поля на основе анизотропного магниторезистивного эффекта.....	44
2.2. Использование эффекта гигантского магнитного импеданса в плёночных ферромагнитных средах для детектирования магнитного поля .....	47
2.3. Разработка технологического процесса получения сенсоров магнитного поля на основе метода фотолитографии.....	74
2.4. Результаты испытаний опытных образцов магниторезистивных сенсоров с внутренним магнитным смещением .....	77

2.5. Результаты испытаний опытных образцов сенсоров на основе эффекта магнитного импеданса .....	84
2.6. Доработка опытных образцов магнитных сенсоров, пригодных для использования в датчиках .....	87
2.7. Исследование влияния малой пластической деформации на магнитные свойства, наведенную магнитную анизотропию и гигантский магнитный импеданс аморфных лент сплава $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ .....	94
3. Изготовление опытных образцов элементов среднетемпературного топливного элемента	106
3.1. Формирование ячейки, нанесение покрытий и спекание.....	106
3.2. Испытание мембран для конвертора природного газа с оценкой эффективности работы на полноту конверсии и стабильности работы во времени .....	112
4. Разработка и апробация методов измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения и создание установки для проведения измерений .....	119
5. Изготовление макетов преобразователей длины волны лазерного излучения на основе ниобата лития с периодической доменной структурой и измерение их основных характеристик .....	127
5.1. Изготовление макетов преобразователей длины волны лазерного излучения .....	127
5.2. Измерение основных характеристик макетов преобразователей длины волны лазерного излучения .....	129
5.3. Доработка технологических приемов изготовления преобразователей длины волны с периодической доменной структурой на основе выявленных зависимостей основных рабочих характеристик от условий формирования периодических доменов .....	130
5.3.3. Определение зависимостей рабочих характеристик элементов от условий переключения .....	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЫНОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	143
А.1. Исследование рынка магнитных сенсоров .....	143
А.2. Исследование рынка топливных элементов .....	154
А.3. Исследование рынка преобразователей длины волны лазерного излучения .....	155
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. СПИСКИ ОРГАНИЗАЦИЙ-ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ ЦКП .....	164

## ВВЕДЕНИЕ

Целью проекта является использование научных приборов и оборудования, а также методов научных исследований, разработанных или освоенных Уральским центром коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрГУ при проведении поисковых научно-исследовательских работ в области разработки наноструктурированных сред с улучшенными магнитными, электрическими и оптическими свойствами для функциональной электроники, развития новых и совершенствования существующих методов выполнения измерений для обеспечения и развития исследований в форме коллективного пользования.

Проведение исследований, направленных на создание и оптимизацию магнитных, электрических, оптических свойств широкого спектра наноструктурированных сред, включая: наноструктурированные плёночные магниточувствительные среды и быстрозакалённые магнитомягкие сплавы; функциональные оксидные наноматериалы; наноструктурированные фториды и эпитаксиальные пленки; сегнетоэлектрические наноматериалы.

Микро- и наноструктурированные планарные среды, составляющие один из предметов исследований в данном проекте, относятся к приоритетам современной физики магнетизма и магнитных материалов. Материалы с высоким магниторезистивным эффектом и магнитным импедансом представляют значительный практический и фундаментальный интерес. Одной из задач проекта являлась отработка технологических приёмов получения и методик аттестации свойств объектов исследования. Перспективными представляются технологии, ориентированные на создание систем с заданным и регулярным пространственным распределением элементов, среди которых наибольшее распространение нашли способы получения слоистых планарных структур. Их характерная особенность состоит в попеременном осаждении на плоскую подложку материалов, отличающихся по химическому составу, толщине, морфологии и структурному состоянию. Основой таких технологий в данном проекте выбран метод ионного высокочастотного распыления.

Другим направлением данного исследования является разработка химических методов синтеза функциональных материалов и, в частности, блоков твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ) и конверторов природного газа (КПГ). Существующие варианты таких технологий многостадийны и включают отдельные этапы синтеза и диспергирования порошковых материалов, приготовления шликеров (для формования и спекания несущих керамических конструкций) и суспензий для нанесения слоев (трафаретная печать, плазменное напыление и т.п.) и их последующего припекания к подложкам. Разработанные в данном проекте технологии отличаются от существующих тем, что в перспективе позволят совместить в одной технологической операции стадии синтеза, диспергирования оксидов и формирование газоплотного (например, электролит ТОТЭ) или пористого (например, электроды ТОТЭ) керамического слоя. Применена керамическая технология

с использованием предварительной механической активации смесей, цитратно-нитратной, глицин-нитратной и глицерин-нитратной технологий и пиролиза полимерно-солевых композиций.

Третьим направлением данного исследования является развитие методов микро- и нанодоменной инженерии, которая в последние годы стремительно развивается как новая ветвь науки и технологии, связанная с созданием стабильных доменных структур в сегнетоэлектрических кристаллах. Искусственная периодическая доменная структура с определенными параметрами позволяет качественно изменить нелинейно-оптические, электрооптические и акустические свойства кристаллов, что открывает возможности создания новых типов устройств, в том числе разнообразных когерентных источников света, использующих преобразование частоты излучения на основе эффекта квазифазового синхронизма. Монокристаллы ниобата лития LN и танталата лития LT представляют первостепенный интерес, поскольку обладают большими значениями нелинейно-оптических коэффициентов. Разработанная в данном проекте методика создания регулярных прецизионных микродоменных структур в пластинах  $\text{MgO:LN}$ , может использоваться при изготовлении оптических элементов для преобразования длины волны лазерного излучения. Эти оптические элементы предназначены для изготовления твердотельных, диодных и волоконных лазеров с преобразованием длины волны и систем на их основе для применения в различных областях народного хозяйства.



## **1. Обобщение результатов предыдущих этапов работ**

### **1.1. Разработка методик получения и аттестации наноструктурированных магнитных плёнок с использованием современного высокотехнологичного оборудования**

Многослойные магнитные плёнки являются интересным объектом научных исследований и важным направлением практической реализации высоких нанотехнологий. Современный этап развития этого направления в первую очередь ориентирован на гетерогенные плёночные структуры, включающие слои с различным структурным состоянием, уровнем электропроводности, магнитными свойствами. Именно в таких плёнках удаётся реализовать уникальное сочетание физических свойств, обеспечивающих новые функциональные возможности плёночных магнитных материалов. Получение и исследование подобных объектов предполагает использование высокотехнологичного оборудования и разработку прецизионных методик синтеза и аттестации мультислойных плёнок. Результаты работы по указанным вопросам представлены в данном разделе.

#### **1.1.1. Разработка методик получения многослойных пленочных магнитных структур**

На сегодняшний день в научном и производственном арсеналах находится несколько существенно различающихся методов получения тонких плёнок: вакуумное испарение, включающее, в частности, молекулярно-лучевую эпитаксию, лазерную абляцию, ионное распыление. Последний метод получил наибольшее распространение в модификации, называемой магнетронным распылением. К его важным преимуществам причисляют относительную простоту реализации, универсальность, большую скорость формирования плёночных осадков, высокую адгезию, к недостаткам – загрязнение материала атомами рабочего инертного газа. В этом балансе чаще верх берут перечисленные преимущества, и выбор делается в пользу магнетронного распыления, особенно при необходимости иметь высокую производительность процесса формирования плёночных осадков. В данной работе этот метод реализован на автоматизированной установке магнетронного распыления Ogon-8, производимой американской фирмой AJA International.

Одной из задач проекта является создание магниторезистивной среды с внутренним магнитным смещением на основе плёночной структуры, содержащей антиферромагнитные слои Fe-Mn или аморфные ферромагнитные слои Tb-Co и пермаллой (Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub>). На её примере плёнок пермаллоя выполнен подбор основных параметров процесса распыления. Рабочий вакуумный цикл включал этап предварительной откачки рабочей камеры до давления  $3 \times 10^{-7}$  мм. рт. ст. и этап распыления материала, который осуществлялся в атмосфере аргона чистотой 99,987% при давлении  $3 \times 10^{-3}$  мм. рт. ст. Для формирования в плоскости плёнок одноосной магнитной анизотропии осаждение распыляемого материала осуществлялось в присутствии однородного магнитного поля

напряженностью 50 Э. В качестве подложек использовались покровные стекла №2 производства фирмы Corning размером 25×25 мм и полированные пластины монокристаллического кремния.

Для отработки методики получения плёнок был проведён комплекс подготовительных работ, направленных на поиск оптимальных режимов распыления, в частности, на определение скоростей напыления компонентов. Кроме того отрабатывалась возможность нанесения на подложку буферного слоя SiO<sub>2</sub>. Определение скоростей осаждения материалов осуществлялось по следующей методике. Перед напылением на подложку наносилась маркерная линия. Для этого использовался соответствующий маркерный карандаш. После осаждения плёнки её поверхность обрабатывалась ацетоном. Такое воздействие приводило к отслоению плёнки над маркерной линией и удалению самого маркерного следа. В результате на образцах формировался чётко выраженный переход плёнка-подложка («ступенька»). Далее измерялась высота этой ступеньки. Для этого использовался профилометр Dektak 150, чувствительность которого при регистрации высоты неровности составляет 0,1 нм, а воспроизводимость – 0,6 нм. Используя возможности программного обеспечения профилометра определялась высота ступеньки, которая и принималась за искомую толщину плёнки. По известному времени осаждения и толщине плёнки вычислялась скорость осаждения материалов  $V_d$ . Для разных материалов и разных параметров напыления (мощность на магнетроне, давление газа в камере) она составляла 0,2÷1,8 Å/с.

Важным технологическим приёмом, используемым для оптимизации свойств плёнок является термообработка. В нашем случае она выполнялась с использованием оснастки, входившей в комплект вакуумной установки. Непосредственно после осаждения плёнки подвергались выдержке при температурах  $T_{отж}$  в течение одного часа. При этом наряду с основными плёнками осаждались на NaCl и подвергались отжигу образцы спутники. Они использовались для исследования структурного состояния плёнок с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На Рисунке 1.1 представлены фотографии кристаллической микроструктуры и электронограммы плёнок Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub> в исходном состоянии (а), осаждённых на подложки, нагретые до температуры  $t_n = 400$  °С (б), и отожжённых при температуре  $t_{отж} = 400$  °С (в). Анализ электронограмм, показал наличие в образцах ГЦК решётки, параметр которой в пределах погрешности совпадал с параметром кристаллической решётки массивного пермаллоя ( $a = 0.355 \pm 0.001$  нм) и не менялся при термообработке. По микрофотографиям и электронограммам также можно судить о том, поликристаллической структурой. В качестве её количественного параметра мы использовали средний размер кристаллитов  $D$ . Он определялся как среднее арифметическое диаметров всех зёрен, которые пересекались горизонтальной прямой, проходящей через центр соответствующей микрофотографии. Поскольку разброс в размерах зёрен часто был достаточно велик, а количество учтённых кристаллитов ограничено ( $\geq 100$ ), то  $D$  имел высокую случайную погрешность. Для исходного состояния величина  $D$  составляла  $7 \pm 1$  нм.

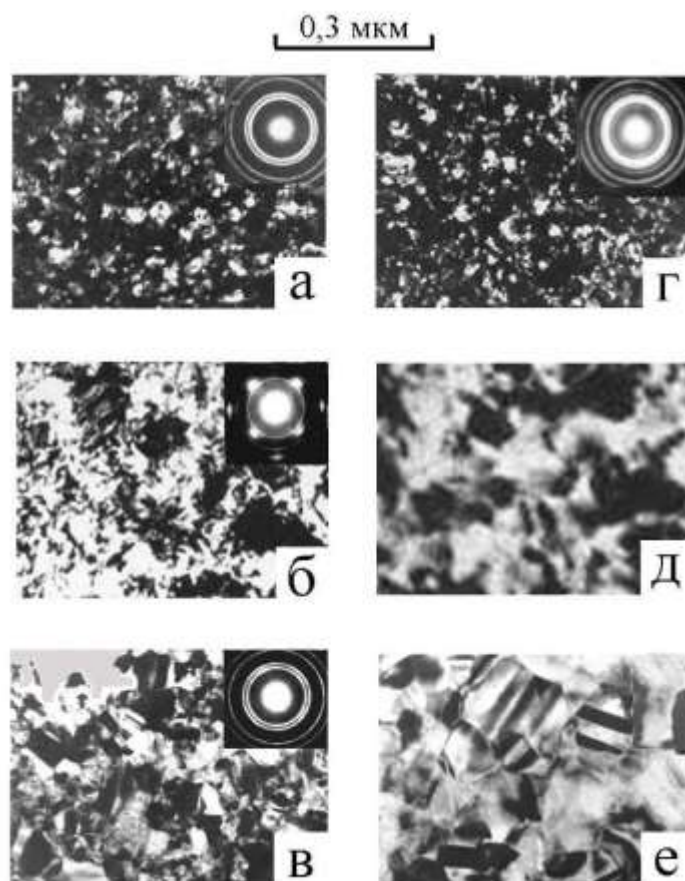


Рисунок 1.1. Микроструктура плёнок Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub> на подложках NaCl (а-в) и Si (г-е): в исходном состоянии (а,г); напылённых на подложки при  $t_n=400$  °С (б,д); отожжённых при  $t_{отж}=400$  °С (в,е).

Представленные данные позволяют заключить, что в рамках данной работы на основе метода ионного распыления применительно к установке магнетронного распыления Oгion-8 разработаны базовые методики получения плёнок сплавов 3d-металлов. Установлены основные корреляции между параметрами магнетронного распыления, с одной стороны, и скоростями осаждения, химическим составом, структурным состоянием плёнок, с другой стороны. Определены интервалы указанных характеристик наиболее приемлемые для дальнейшего использования при синтезе функциональных плёночных сред.

### 1.1.2. Создание методик аттестации плёночных сверхрешёток и сэндвичей по структурным, магнитным и магнитоэлектрическим свойствам

Тонкоплёночные магнитоупорядоченные среды являются весьма сложным объектом научных исследований, в том числе в части оптимизации их свойств как функциональных материалов. Специфика тонкоплёночного состояния определяется двумя факторами: первый – малость размера в одном измерении, влекущая за собой особенности магнитного упорядочения, магнитной анизотропии, гистерезисных свойств и др., второй – особая технология получения, которая, как правило, предполагает сублимацию и последующее осаждение вещества на вспомогательную основу –

подложку. Последнее в большой степени определяет структурное состояние среды, которое в свою очередь влияет на магнитные и электрические свойства плёнок. Всё это показывает, что разработка функциональных плёночных материалов должна обеспечиваться прецизионными средствами контроля их свойств. С этой целью в рамках данного проекта был создан автоматизированный испытательный комплекс, который включает стенд для контроля толщины и шероховатости поверхности плёнок, высокочувствительный вибрационный магнитометр, предназначенный для измерения магнитных свойств плёнок при комнатной температуре, СКВИД-магнитометр, обеспечивающий измерение магнитных свойств малых объектов в широкой области температур и магнитных полей, установку для измерения магнитного импеданса плёночных элементов и установку для измерения магнитосопротивления плёнок, в том числе в СРР-геометрии.

Постоянный контроль толщины и состояния поверхности пленочных образцов является неременным условием успешного проведения научных исследований и технологических разработок в области квазидвумерных магнитных сред. В частности, он необходим для установления связи технологических параметров процесса напыления со скоростью синтеза плёнок и определения их удельных характеристик, а также для установления влияния шероховатости используемых подложек и пленочных слоев на свойства полученных пленок. Чтобы обеспечить такой контроль, необходимо производить анализ рельефа поверхностей пленок с характерным размером неоднородностей в диапазоне от 1 до  $10^4$  Å. Для работы с такими объектами на базе новейшего контактного профилометра Dektak 150 (производство компании Veeco Instruments, USA) был создан специализированный измерительный стенд. Он представляет собой высокоточный прибор, позволяющий определять двумерный профиль поверхности. Чувствительность профилометра составляет 1 Å, воспроизводимость результатов – 6 Å в диапазоне перепадов вертикальной компоненты рельефа от 1 Å до 65 кÅ. Так же возможно проведение измерений в диапазоне до 1 мм, но с пониженной чувствительностью (160 Å). На Рисунке 1.2 приведен пример профиля поверхности типичного плёночного образца, полученный на профилометре в режиме измерения толщины.

Решение задач по созданию конкурентноспособных магниточувствительных сред на основе тонкоплёночных структур требует прецизионного оборудования и современных методик для аттестации их свойств. Для целей исследования магнитных и резистивных свойств малоразмерных объектов нами был приобретён SQUID-магнитометр производства компании Quantum Design (USA). Для обеспечения необходимых функций в состав магнитометра наряду с чувствительным элементом (собственно SQUID) входит целый ряд технических устройств, обеспечивающих обработку полезного сигнала, а также вариацию температуры и магнитного поля. Фактически любой SQUID-магнитометр представляет собой многофункциональную измерительную станцию. Нами приобретена, введена в эксплуатацию и обеспечена соответствующими методиками измерения

свойств плёночных объектов модель MPMS-XL7, которая на сегодняшний день считается в своём классе лучшим оборудованием в мире. Его характеристики приведены в Таблице 1.1.

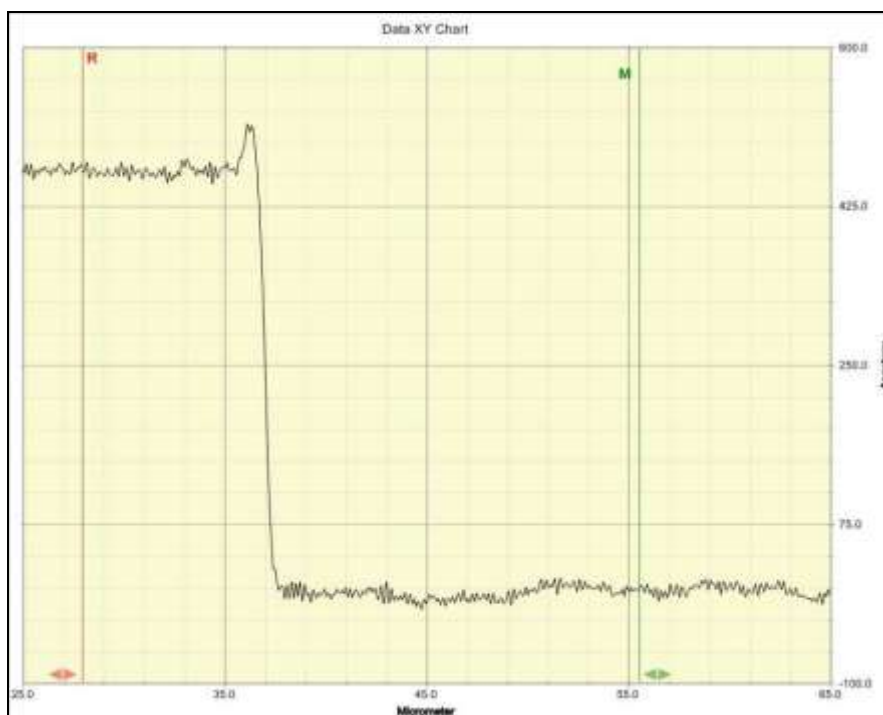


Рисунок 1.2. Пример профиля поверхности пленочного образца, полученного в режиме измерения толщины.

Таблица 1.1. Технические характеристики магнитометр MPMS-XL7.

Технические параметры	Значения параметров
Величина максимального магнитного поля:	$\pm 70$ кЭ
Максимальный размер образца:	9 мм
Точность установления магнитного поля:	0,2 Гс для магнитного поля до 6000 Гс 2,0 Гс для магнитного поля до 70 000 Гс
Остаточное магнитное поле:	< 5 Гс при использовании Oscillate-моды установления магнитного поля; < 30 Гс при использовании No Overshoot-моды установления магнитного поля
Интервал исследуемых температур:	от 1,9 К до 400 К (при установке дополнительной опции интервал расширяется до 800 К)
Точность измерения температуры около образца:	$\pm 0,5$ %
Чувствительность при RSO-измерениях магнитного момента:	< $1\text{E-}8$ EMU для магнитного поля 2,5 кЭ; $\leq 1\text{E-}7$ EMU для магнитного поля 70 кЭ
Максимальный магнитный момент:	300 EMU
Однородность магнитного поля на расстоянии $\pm 2$ см от центра измерительных катушек:	0,01 % на 4 см

Методика проведения магнитных измерений на SQUID-магнитометре предусматривает проведение следующих операций: монтаж образцов на держателе; центрирование образца относи-

тельно измерительных катушек; составление программы испытаний; анализ результатов измерений с методической точки зрения. На Рисунке 1.3 показан пример петли гистерезиса двухслойной плёнки Tb-Co/Fe19Ni81, измеренной с помощью данного магнитометра.

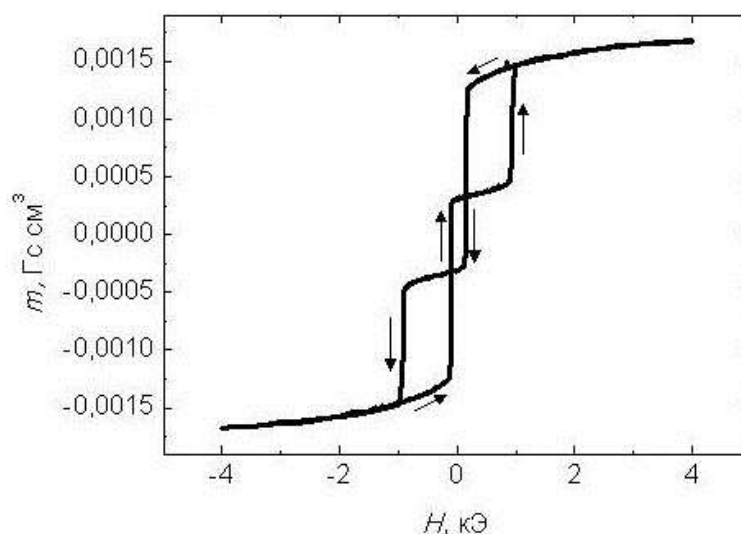


Рисунок 1.3. Петля гистерезиса плёнки  $\text{SiO}_2/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}(100)/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(40)/\text{Ti}(50)$ .

### 1.1.3. Исследование влияния толщин слоистых компонентов и параметров их наноструктурирования на функциональные магнитные и электрические свойства плёночных сэндвичей

Развитие магнитной сенсорики является одной из важных составляющих современного функционального материаловедения. При этом основное внимание уделяется плёночным средам, обеспечивающих необходимую технологичность и миниатюрное исполнение соответствующих элементов автоматики и магнитометрической техники. Арсенал физических эффектов, эксплуатирующихся в прикладных целях достаточно широк. В нашем исследовании основное внимание сосредоточено на средах с анизотропией магнитосопротивления. Это явление достаточно хорошо известно и применяется в практических целях. В частности, показано, что функциональные свойства сенсорной среды определяется не столько величиной самого эффекта, сколько закономерностями его реализации под воздействием внешних факторов и в первую очередь магнитного поля. В этой связи насущной научно-исследовательской задачей остаётся установление связей между структурным состоянием, гистерезисными свойствами и магнитной анизотропией магнитоупорядоченных объектов. Определённое своеобразие ей придают новые технологические возможности по синтезу и модификации плёночных сред, и, в частности, применение наноструктурирования как способа управления комплексом функциональных свойств плёночных магниточувствительных сред.

Образцы плёночных структур  $\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$  получены методом высокочастотного ионного распыления сплавной мишени Fe19Ni81 и мозаичной мишени Tb-Co. Последовательное осаждение слоёв осуществлялось на подложки из стекла «Corning» в атмосфере аргона при давле-

нии  $10^{-3}$  мм. рт. ст. Толщины слоев  $\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}$  и  $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$  составляли 40 нм и 100 нм соответственно. Кроме того, все плёнки имели защитное покрытие в виде слоя  $\text{Ti}$  толщиной 50 нм, а в ряде случаев такой же буферный слой. Следует отметить, что слои  $\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}$  исследовавшихся плёночных сэндвичей обладали значительной одноосной магнитной анизотропией в плоскости, которая индуцировалась в процессе осаждения пленок. При наличии обменной связи в двухслойной системе подобная анизотропия наблюдалась и в слое пермаллоя. Для исследования межслойного обменного взаимодействия использовались образцы, в которых слой пермаллоя не подвергался отжигу. Все температурные измерения магнитных свойств плёночных структур выполнены на СКВИД-магнитометре в плоскости образцов вдоль ОЛН, наведённой при получении образцов.

На Рисунке 1.3 показана типичная петля гистерезиса, измеренная при комнатной температуре в максимальном магнитном поле до 4 кЭ. Её ступенчатый вид указывает на послойное перемагничивание плёночной структуры. Скачки намагниченности в области малых полей соответствуют перемагничиванию слоя пермаллоя, а при  $|H| \sim 1$  кЭ – перемагничиванию аморфного слоя  $\text{Tb-Co}$ . «Перехлест» ветвей петли гистерезиса в центральной части указывает на превышение магнитного момента магнитомягкого слоя над магнитным моментом магнитотвёрдого слоя, но главное – на «отрицательную» связь между магнитными слоями. Последнее означает, что в отсутствии внешнего магнитного поля равновесной является антипараллельная ориентация магнитных моментов слоёв. Она возникает благодаря обменному взаимодействию ферромагнитного слоя пермаллоя с аморфным ферромагнитным слоем, в котором превалирует намагниченность тербиевой подсистемы. В итоге слой пермаллоя приобретает магнитное смещение.

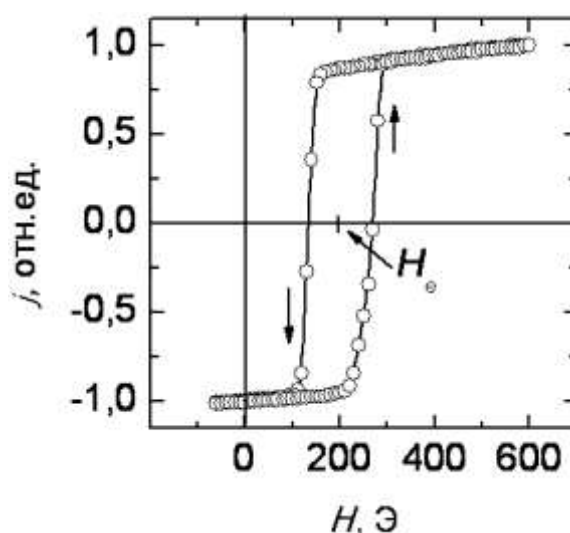


Рисунок 1.4. Петля гистерезиса слоя  $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$  в пленке  $\text{Ti}/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}/\text{Ti}$ .

Это, в частности, демонстрирует Рисунок 1.4, на котором показана частная петля гистерезиса, измеренная на данном образце в максимальном поле меньшем коэрцитивной силы магнитотвёрдого слоя. Как видно, имеет место сдвиг петли по оси полей на величину поля смещения  $H_c$ , которое достигает 200 Э.

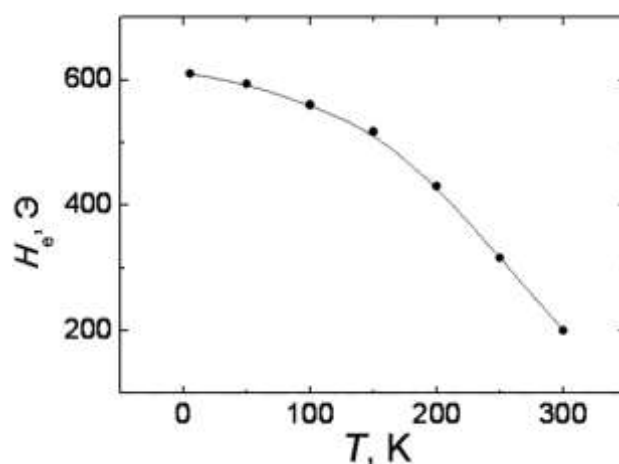


Рисунок 1.5. Температурная зависимость поля смещения слоя пермаллоя в пленке Ti/Tb<sub>31</sub>Co<sub>69</sub>/Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub>/Ti.

В целом зависимость поля  $H_e$  от температуры показана на Рисунке 1.5. Значения  $H_e$  определялись как смещение центра петель гистерезиса по оси полей на половине их высоты. Как видно, в интервале температур 5÷300 К поле  $H_e$  изменяется втрое. Это может быть отражением усиления межслойной обменной связи, а также следствием описанного выше изменения локализации межслойной магнитной границы. Для оценки адекватности первого положения мы сопоставили зависимость  $H_e(T)$  с температурным ходом подрешёточных намагниченностей в слое Tb<sub>31</sub>Co<sub>69</sub>. Именно они сильно изменяются с температурой и могут задавать соответствующий температурный ход молекулярному полю, обеспечивающему межслойное взаимодействие. Оказалось, что поле смещения изменяется более резко, чем это могут обеспечить подрешёточные намагниченности. Формально это означает, что параметры молекулярного поля, создающего межслойную связь, должны изменяться с температурой. Однако это маловероятно. Возможно, здесь в игру вступает магнитная анизотропия, причём как локальная, так и макроскопическая. Величины этих взаимодействий существенно возрастают с понижением температуры, что может обеспечить дополнительную чувствительность поля смещения к температуре. Однако для более обоснованных выводов на данный счёт необходимы дополнительные исследования, в частности, слоистых структур с немагнитными прослойками.

## 1.2. Разработка методов получения сложнооксидных материалов, исследования их фазового состава и химической и механической совместимости в топливных элементах

### 1.2.1. Разработка методов получения сложнооксидных материалов

Полифункциональные сложнооксидные материалы ABO<sub>3±δ</sub> (А – РЗМ и/или ЩЗМ, В – 3d-переходный металл) с перовскитной и перовскитоподобной структурами продолжают вызывать интерес исследователей благодаря их практическому применению в качестве электродных мате-



риалов твердооксидных топливных элементов, мембран для получения сверхчистого кислорода, переработки природных углеводородов и катализаторов окислительных реакций.

Широкое практическое использования данного класса материалов обусловлено смешанной электронной и кислородно-ионной проводимостью, тесно связанной с дефектной и кристаллической структурой оксида, которые в совокупности определяются внешними термодинамическими параметрами среды – температурой, парциальным давлением кислорода, а также природой катионов, занимающих А и В позиции в кристаллической решетке  $ABO_{3\pm\delta}$ .

Основными подходами, разрабатываемыми в настоящей работе для получения материалов для использования в качестве катализаторов и составляющих топливных элементов, мембран для разделения газов являются: методы с использованием прекурсоров, а именно цитратно-нитратная, глицин-нитратная и глицерин-нитратная технологии, пиролиз полимерно-солевых композиций и керамическая технология с использованием предварительной механической активации смесей.

Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксиды или нитраты РЗЭ ( $Ln_2O_3$  и  $Ln(NO_3)_3$  где  $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$ , а также  $Pr_6O_{11}$ ), оксиды 3d-переходных металлов: кобальта  $Co_3O_4$ , никеля  $NiO$ , железа  $Fe_2O_3$ , марганца  $MnO_2$  и карбонаты ЦЗМ: стронция  $SrCO_3$  и бария  $BaCO_3$ , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов. Для растворения оксидов и карбонатов металлов использовали азотную  $HNO_3$  (квалификация ос.ч.) кислоту. Вследствие того, что оксиды 3d-переходных металлов, особенно предварительно прокаленные на воздухе, растворялись в кислоте медленно, для интенсификации процесса растворения вместо оксидов использовали соответствующие металлы. Металлические кобальт, железо и никель, для синтеза, получали восстановлением из соответствующих оксидов при  $500-600^\circ C$  в токе водорода. Оксид марганца  $MnO_2$  для получения более предпочтительной весовой формы переводили в  $Mn_2O_3$  отжигом на воздухе при  $750^\circ C$  в течение 10-15 часов. В качестве добавок, выполняющих функцию комплексообразователей и/или восстановителей в различных методах синтеза, использовали лимонную кислоту  $C_6H_8O_7$ , глицерин  $C_3H_5(OH)_3$ , глицин  $NH_2CH_2COOH$ .

Во всех случаях навески исходных компонентов оксидов РЗЭ, карбоната стронция или бария и металлических кобальта, железа или никеля растворяли в азотной кислоте  $HNO_3$  при нагревании. При использовании нитратов растворение вели в воде. Затем к раствору добавляли кристаллогидрат лимонной кислоты или глицерин, или глицин. Полученный раствор выпаривали в фарфоровой чашке. После обезвоживания образовывался вязкий гель, который при дальнейшем нагревании превращался в коричневый порошок. Сухой остаток ступенчато нагревали в интервале температур  $673-1173\text{ K}$ . При необходимости заключительный отжиг проводили при  $1373\text{ K}$  на воздухе с промежуточными перетираньями в среде этилового спирта.

Было показано, что использование растворных методов, в частности глицин-нитратного, позволяет снижать температуру и время получения однофазного продукта. Получаемые порошкообразные материалы обладали структурой орторомбически искаженного перовскита. Параметры элементарных ячеек уточнены с использованием полнопрофильного метода Ритвелда.

Для ряда составов была проведена оптимизация традиционного твердофазного метода синтеза. Механическая активация оксидной шихты проводилась с использованием планетарной мельницы Pulverisette 7 (Fritsch, Германия). Показано, что использование механической активации позволяет заметно снижать температуру и времена последующих отжигов для получения однофазных сложных оксидов.

Для получения фаз, устойчивых при пониженных давлениях кислорода была сконструирована специальная установка, позволяющая проводить полный цикл эксперимента при контролируемых и регулируемых условиях.

Установка позволяет производить отжиг и закалку порошкообразных и спеченных образцов с максимальной температуры 1100°C на комнатную при различных парциальных давлениях кислорода, которое задается с помощью электрохимического насоса и контролируется датчиком, выполненным из твердого электролита ( $0.85\text{ZrO}_2 + 0.15\text{Y}_2\text{O}_3$ ). С помощью микропроцессорного регулятора Zirconia-318 задавали скорость нагрева/охлаждения, температуру отжига и парциальное давление кислорода.

Использование атмосфер с контролируемым давлением кислорода позволяет стабилизировать необходимые структуры заданного состава. Так, например, на воздухе не удастся получить твердые растворы манганита лантана с небольшим содержанием стронция со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Использование описанной установки позволило получить требуемые составы однофазными.

Таким образом, на первом этапе работы были получены следующие результаты:

1) Разработаны общие подходы и методы синтеза индивидуальных материалов с структурой искаженного перовскита на основе редкоземельных, щелочноземельных и 3d-переходных металлов.

2) Установлены оптимальные условия синтеза однофазных материалов по цитратно-нитратной, глицин-нитратной и глицерин-нитратной технологиям. Проведена оптимизация традиционного твердофазного метода синтеза с помощью механической активации оксидной шихты.

3) Предложен метод стабилизации оксидных фаз при пониженных парциальных давлениях кислорода.

## 1.2.2. Проведение структурных исследований фазового состава сложнооксидных материалов

Использование оксидных материалов в различных электрохимических устройствах (химических источниках тока, топливных элементах, батареях, электролизерах) в качестве электродов и электролитических материалов, в качестве мембран для разделения газов или парциальной конверсии, сенсоров, датчиков, и прочее выводит на передний план знание электрических свойств, и что наиболее важно, умение управлять ими. Электро- и массоперенос также определяются структурой и дефектностью сложных оксидов. Немаловажным фактором при выборе материалов является и их термодинамическая стабильность в требуемых условиях. Решение различных конструкционных задач требует знания термомеханических характеристик, которые в свою очередь тоже существенно зависят от структурных особенностей.

### Система Sr-Fe-Ni-O

Фазовые равновесия в системе Sr-Fe-Ni-O изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) для порошкообразных образцов, отожженных при 1100°C на воздухе и закаленных на комнатную температуру. Для установления возможности образования твердых растворов на основе ферритов стронция были синтезированы образцы следующих номинальных составов:  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.4$ );  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $y=0, 0.05, 0.15, 0.2, 0.3$ , и  $0.5$ );  $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z)_6\text{O}_{13}$  и  $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z)_{12}\text{O}_{19}$  ( $z=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ). Согласно результатам РФА в системе Sr-Fe-Ni-O были обнаружены два типа твердых растворов:  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.075$ ) и  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < y \leq 0.15$ ).

**Твердые растворы  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ .** Методом РФА для образцов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) установлено, что составы с  $x=0, 0.025, 0.05, 0.075$  были однофазны. Другие составы ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) идентифицированы как трехфазные смеси, которые помимо твердого раствора граничного состава  $\text{SrFe}_{0.925}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_{3-\delta}$  содержали в качестве примесей тетрагональную фазу  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_2\text{O}_{7-\delta}$  и твердый раствор  $\text{Ni}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$  с кубической структурой типа NaCl.

**Твердые растворы  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ .** Согласно данным РФА образцы с содержанием никеля  $0 < y \leq 0.15$  были однофазными. Структура полученного ряда твердых растворов аналогична структуре крайнего члена ряда  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  с тетрагональной элементарной ячейкой (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Составы  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$  с концентрацией легирующей примеси  $y = 0.2, 0.3$  и  $0.5$  содержали 3 фазы: крайний член ряда  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$  с  $y \approx 0.15$ , оксид стронция и твердый раствор на основе оксида никеля  $\text{Ni}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$ . Сужение области гомогенности для полученных нами твердых растворов  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ , по сравнению с приведенной в литературе, вероятно, связано с более восстановительными условиями отжига образцов. Параметры элементарных ячеек и их объем для сложных оксидов  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ , как и в случае твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.075$ ), монотонно убывают с увеличением содержания никеля, что также может быть связано с размерным фактором.

### Система La-Fe-Ni-O

Фазовые равновесия в системе исследовали для твердых растворов  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  при  $1100^\circ\text{C}$  и области парциальных давлений  $10^{-12} < p(\text{O}_2)$ , атм.  $\leq 0.21$  при фиксированных парциальных давлениях с последующей закалкой на комнатную температуру и рентгенографической аттестацией фазового состава.

Образцы  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ ) были приготовлены по глицин-нитратной технологии при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе. РФА подтвердил однофазность образцов  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  для составов  $x=0.1-0.4$  с орторомбической симметрией (пр. гр.  $Pbnm$ ) и  $x=0.6-0.7$  с ромбоэдрической симметрией (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Образец  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  содержал обе перовскитные фазы. В железозамещенном никелате  $\text{LaFe}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  обнаружены примесные фазы  $\text{La}_4(\text{Ni,Fe})_3\text{O}_{10}$  и  $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ . Показано, что термическая стабильность фазы  $\text{LaFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе ограничивается температурой  $1086^\circ\text{C}$ .

По результатам РФА ряда образцов, отожженных и закаленных при различных парциальных давлениях кислорода построена диаграмма состояния квазибинарной системы  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ”.

### Система La-Sr-Fe-Ni-O

Согласно РФА порошкообразных образцов  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ , отожженных при  $1100^\circ\text{C}$  и закаленных на комнатную температуру, установлено только три однофазных состава  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с орторомбически искаженной структурой перовскита (пр. гр.  $Pbnm$ ). Использование различных методик синтеза не повлияло на конечный фазовый состав исследуемых образцов. Составы с суммарным содержанием никеля и стронция ( $x + y$ ) в  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  больше 0.3 помимо основной орторомбической фазы перовскита содержали в качестве примеси тетрагональную фазу  $(\text{La,Sr})_2(\text{Fe,Ni})\text{O}_4$ , кубическую  $(\text{Ni,Fe})\text{O}$  и ромбоэдрически искаженную фазу перовскита (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), которая характерна при данных условиях для стронцийзамещенных  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.4 \leq y \leq 0.6$ ) и никельзамещенных  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq y \leq 0.8$ ) ферритов лантана. Дополнительный отжиг составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  выполненный при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 3-4 суток с промежуточными перетираниями через каждые 20 часов термообработки, а также спекание керамики при данной температуре несколько уменьшил содержание примесных фаз  $(\text{La,Sr})_2(\text{Fe,Ni})\text{O}_4$  и  $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ , но не привел к их полному исчезновению.

Образцы номинальных составов  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.6, 0.7$ ;  $y = 0.1, 0.2$ ) содержали в качестве основных перовскитные фазы с идеальной кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и ромбоэдрической ( $R\bar{3}c$ ) структурами соответственно, а в качестве примесных –  $(\text{La,Sr})_2(\text{Fe,Ni})\text{O}_4$ , и  $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ .

Таким образом, одновременное допирование феррита лантана стронцием и никелем приводит к значительному уменьшению стабильности образующихся оксидов со структурой перовскита в системе La-Sr-Fe-Ni-O. На основании результатов РФА образцов составов  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  и в системах La-Sr-Fe-O и La-Fe-Ni-O был построен фрагмент изобарно-изотермического сечения фазовой диаграммы состояния квазичетверной системы  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  –  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  – “ $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ ” – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ” при 1100°C на воздухе. Параметры кристаллической структуры для однофазных составов, уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

#### **Система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$**

По данным рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическая структура твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  существенно зависит от концентрации введенного стронция ( $x$ ) и железа ( $y$ ). Диффрактограммы однофазных оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0 \leq x \leq 0.5$  и  $0 \leq y \leq 0.8$  были проиндексированы в гексагональной установке ромбоэдрической ячейки (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), тогда как, образцы с содержанием стронция и железа  $0 \leq x \leq 0.2$  и  $0.8 \leq y \leq 1$ , подобно незамещенному ферриту лантана  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ , имели перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями (пр. гр.  $Pbnm$ ). Ромбоэдрические искажения перовскитной структуры  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  уменьшаются с увеличением содержания стронция и твердые растворы с  $x \geq 0.5$  имеют практически идеальную кубическую структуру (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решетки. По результатам РФА всех исследованных образцов на диаграмме состояния системы  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ - $\text{SrCoO}_{2.5\pm\delta}$ - $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ - $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе было выделено VI фазовых полей. Увеличение концентрации стронция ( $x$ ) в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  приводит к увеличению содержания железа ( $y$ ) в ромбоэдрически искаженных (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) сложных оксидах.

#### **Система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3-d}$ ( $x, y = 0; 0.3$ )**

Порошкообразные образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3-d}$  ( $x, y = 0; 0.3$ ) синтезированы стандартным твердофазным методом и методом полимерно-солевых композиций. Твердофазный синтез проводили на воздухе в интервале температур 900-1100 °C с шагом 50 °C с выдержкой 10 часов при каждой температуре и промежуточными перетираниями. В методе полимерно-солевых композиций металлический кобальт и карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  растворяли в небольшом избытке разбавленной (1:1) азотной кислоты, добавляли нитраты лантана и хрома, и при перемешивании добавляли 10 % водный раствор ПВС. Полученный гомогенный раствор нитратов металлов и полимерного спирта в воде упаривали в фарфоровой чашке досуха, а затем, продолжая нагревать, проводили пиролиз сухого остатка. Полученный в результате пиролиза тонкий порошок отжигали при 1200 °C в течение суток. Однофазность полученных образцов контролировали методом рентгено-

фазового анализа на дифрактометре «ДРОН-6» в  $\text{Cu K}\alpha$  излучении. Параметры ячеек  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x, y=0;0.3$ ) в гексагональной установке пр. гр. R-3с.

### **Изучение нестехиометрии по кислороду, расчет концентрации носителей заряда**

Проведенные на данном этапе исследования направлены на выявление фундаментальных закономерностей связывающих состав, структуру транспортные свойства сложных оксидов, перспективных для использования в различных электрохимических устройствах, в качестве сенсоров, мембран, датчиков и т. д.

### **Экспериментальное определение кислородной нестехиометрии**

Кислородная нестехиометрия была исследована методом высокотемпературной гравиметрии и методом кулонометрического титрования в ячейке с твердым электролитом.

Методика термогравиметрических измерений заключается в прямом фиксировании массы образца как функции температуры и давления кислорода, выполняется на стандартном (с некоторым модифицированием) оборудовании (термоанализатор STA 409 Luxx, Netzsch, Германия).

Принцип действия кулонометрической ячейки состоит в построении концентрационной по кислороду цепи с твердым кислородопроводящим электролитом и разделёнными газовыми пространствами типа:  $\text{Pt}, P'_{\text{O}_2}, \text{MeO}_x | \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) | P'_{\text{O}_2}, \text{Pt}$ , где  $\text{MeO}_x$ -исследуемый оксид. При пропускании тока через ячейку парциальное давление кислорода внутри ее меняется, образец начинает обмениваться кислородом с газовой фазой и приходит в равновесие, в результате чего давление снова изменяется.

Для перехода в шкалу абсолютной нестехиометрии (это касается и термогравиметрического анализа) необходимо, знать хотя бы одно абсолютное значение нестехиометрии внутри исследованного интервала давлений и температур. Для определения абсолютной нестехиометрии применяется метод восстановления оксида в токе водорода в термогравиметрической установке, где нестехиометрию рассчитывают по изменению массы, используя уравнение реакции восстановления.

### **Кислородная нестехиометрия оксидов в системе $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$**

Кислородная нестехиометрия была исследована методом высокотемпературной гравиметрии как функция температуры  $\delta = f(T)$  на воздухе в интервале 700-1100°C для составов  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, y = 0.2$ ;  $x = 0.1, y = 0.1$ ;  $x = 0.2, y = 0.1$  и  $x = 0.6, y = 0$ ), и как функция давления кислорода в виде изотермических зависимостей  $\delta = f[\lg p(\text{O}_2)]$  в интервале 1000-1100°C для сложного оксида  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ .

В ходе термогравиметрических экспериментов были получены изменения массы образцов от внешних термодинамических условий. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии  $\delta$  для всех исследуемых оксидов рассчитывали из результатов экспериментов по восстановлению образцов в токе чистого водорода или 10%-ой смеси водорода в азоте. По результатам ТГА были

рассчитаны абсолютные значения кислородной нестехиометрии для всех исследуемых оксидов. Замещение лантана на стронций, а железа на никель в кристаллической решетке феррита лантана приводит к увеличению дефицита в кислородной подрешетке. Причем, при одинаковой общей концентрации допантов ( $x+y=0.3$ ) в сложных оксидах  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  наибольший вклад в возрастание величины кислородной нестехиометрии дает замещение лантана на стронций, чем железа на никель.

### **Кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$**

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) сложных оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1; 0.3$ ) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 923-1423 К) и парциального давления кислорода ( $10^{-3}$ -1атм) и методом кулонометрического титрования для недопированного кобальтита лантана.

Из термогравиметрического эксперимента были получены зависимости изменения массы образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1; 0.3$ ) от парциального давления кислорода при фиксированных температурах.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке. Основываясь на результатах по восстановлению образцов в атмосфере водорода, были рассчитаны абсолютные значения  $\delta$  для сложных оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1; 0.3$ ) во всем исследованном интервале температур и давлений кислорода. Установлено, что сложные оксиды  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1; 0.3$ ) являются кислородно-дефицитными при всех исследуемых температурах и парциальных давлениях кислорода. Величина кислородной нестехиометрии возрастает с уменьшением парциального давления кислорода, увеличением температуры и содержанием стронция в образцах.

### **Функциональные свойства оксидных фаз**

#### **Аттестация размерных и термомеханических свойств оксидов**

Для спеченных образцов сложных оксидов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  были оценены параметры элементарных ячеек, коэффициенты термического расширения. Стронцийсодержащие составы  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  были также аттестованы с точки зрения микроструктуры с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все составы, за исключением  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ , испытывают фазовый переход первого рода, а именно изменение структуры от орторомбической к ромбоэдрической, наблюдаемый и для стронций и никельзамещенных ферритов лантана. Температуры фазового перехода  $O \rightarrow R$  450°C, 415°C, 240°C и 110°C в ряду оксидов  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$   $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$   $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  уменьшаются с увеличением содержания стронция и никеля. Влияние стронция вносит более существенный вклад в сравнении с влиянием никеля. Рассчитаны параметры

элементарных ячеек, линейные коэффициенты термического расширения (ЛКТР), а также относительная плотность спеченных керамических образцов. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) подтвердила отсутствие аномалий на границах зерен для спеченных образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Результаты исследования гранулометрического состава показали, что синтез через жидкие прекурсоры (полимерно-солевые композиции) позволяет существенно уменьшить размер частиц получаемых порошков.

### Электрические свойства сложных оксидов

Общую электропроводность однофазных сложных оксидов  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  как функцию температуры измеряли на воздухе и совместно с коэффициентами термо-эдс в зависимости от парциального давления кислорода.

Получены зависимости общей удельной электропроводности и коэффициентов Зеебека ( $\alpha$ ) от парциального давления кислорода для сложных оксидов  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Показано, что активационный характер проводимости во всем интервале исследуемых температур сохраняется только для трех составов —  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Для других составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  наблюдается смена типа проводимости от полупроводникового типа к квазиметаллическому при температурах 970°C и 950°C соответственно. Для образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  парциальный вклад кислородной проводимости в общую электропроводность незначительный и составляет меньше 0.01%. Во всем интервале исследуемых параметров коэффициенты термо-эдс ( $\alpha$ ) принимают положительные значения, превышающие 40 мкВ/К, и возрастают с понижением парциального давления кислорода, а проводимость падает с понижением парциального давления кислорода для рассматриваемых составов, что свидетельствует о преобладании *p*-типа электронной проводимости. В случае никельзамещенного феррита лантана  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  коэффициенты термо-эдс отрицательные и лежат в интервале значений от -20 мкВ/К до -5 мкВ/К, причем практически не зависят от парциального давления кислорода, что может свидетельствовать о некотором преобладании отрицательных носителей заряда. По температурным зависимостям была проведена оценка энергий активации проводимости, коэффициентов термо-эдс и энергии движения полярона для составов  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в интервале температур 700°C - 950°C и для оксида  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  при 950°C - 1050°C на воздухе.

Таким образом, получены сведения о комплексе функциональных свойств сложных оксидов (кристаллическая структура, электропроводность и термо-эдс, коэффициенты термического расширения), которые в совокупности с результатами исследования дефектной структуры данных материалов являются физико-химической основой их практического применения в качестве мате-



риалов для различных электрохимических устройств, в частности топливных элементов, мембран для разделения газов, каталитических материалов и другое.

### 1.2.3. Химическая и механическая совместимость материалов в топливных элементах. Электротранспортные свойства.

#### Исследование химической совместимости материалов электрода с электролитами

Возможность химического взаимодействия оксидов  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.2$ ) с твёрдыми электролитами  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  изучена на модельных смесях, содержащих 50% исследуемого двойного перовскита и 50% электролитного материала в интервале температур 900 – 1200°C на воздухе с шагом 50-100 °C и выдержкой при каждой температуре 12 часов.

В случае  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  интенсивное взаимодействие с обоими двойными перовскитами  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.2$ ) обнаружено уже при 900°C. Продукты взаимодействия (за исключением  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ) обладают низкой электропроводностью и, следовательно, их образование ухудшает характеристики изучаемых электродов. Сходная проблема наблюдалась при припекании катодов на основе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  к электролиту  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  – образовывались оксиды  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{SrZrO}_3$ , приводящие к блокированию переноса на границе электрод – электролит.

Обнаруженное взаимодействие  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.2$ ) с  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  уже при 900°C фактически означает, что катод на его основе невозможно использовать в паре с циркониевым электролитом, поскольку его припекание к поверхности  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  ведётся при температурах порядка 1000-1100°C.

Было показано, что сходные по химическому составу, хотя несколько отличающиеся по структуре (катонно-разупорядоченные) смешанные ферриты – кобальтиты лантана и стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  тоже химически взаимодействуют с  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ . В то же время обнаружено, что  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  не взаимодействует с  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ .

Для проверки химической индиферентности двойных перовскитов гадолиния бария проведены отжиги смесей  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (50:50 масс. %) в тех же условиях, что и композиций с  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ . Обнаружено, что химическое взаимодействие начинается только при температурах выше 1050°C для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и 1100°C для  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$  и сопровождается образованием кобальтита  $\text{BaCoO}_3$  и, вероятно, растворением гадолиния и части кобальта в  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ . Введение железа в кобальтовую подрешётку двойного перовскита  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  способствует повышению температуры начала взаимодействия с электролитом  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ .

#### Исследование механической совместимости материалов электрода с электролитами

Механическая совместимость подразумевает, в первую очередь, близкие значения коэффициентов термического расширения (КТР) материалов электролитов и электродов. Для определения линейных коэффициентов термического расширения порошки оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ,

Gd, Y) были спрессованы в бруски размером  $2 \times 2 \times 15$  мм и спечены при 1473 К на воздухе в течение 15 часов. Относительная плотность керамических брусков составляла не менее 90% от теоретически возможной. Зависимости относительного линейного расширения  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе были получены в режиме нагрева и охлаждения, полностью. Рассчитаны значения средних коэффициентов термического расширения (КТР). Величина КТР уменьшается в ряду Nd – Y. Наблюдаемое изменение размеров образцов связано с воздействием двух факторов – термического и химического. Воздействие температуры, как правило, приводит к линейному относительному удлинению образцов. Это реализуется в области температур 300 – 530 К, на котором содержание кислорода практически неизменно. Дальнейшее повышение температуры приводит заметному изменению содержания кислорода, и таким образом, относительное удлинение складывается из двух составляющих. В предположение, что термическая составляющая и при более высоких температурах имеет тот же линейный характер, из общей зависимости была вычленена химическая составляющая, так называемый химический коэффициент расширения. Природа РЗЭ оказывает существенное влияние на вид зависимостей. Наличие перегибов на зависимостях для Ln = Sm, Gd было связано происходящими в них структурными переходами из 122 в 112 фазы, который не наблюдался для неодим-содержащего образца. Для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  зависимость, особенно вблизи  $\delta \approx 0,5$ , существенно отличалась, как и способ описания его кристаллической структуры.

#### **Электро- и массоперенос в сложных оксидах с перовскитоподобной структурой**

Кислородно-ионный транспорт оценивали по данным кислородопроницаемости газоплотных образцов следующих составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , в стационарных условиях.

Кислородопроницаемость исследуемых образцов измеряли с помощью электрохимической ячейки, выполненной из стабилизированного диоксида циркония, снабженной электрохимическим насосом и датчиком парциального давления кислорода. В результате были получены зависимости плотности потока кислорода  $j$  от соотношения парциальных давлений кислорода  $p_2/p_1$  (где  $p_2=0.21$  атм.) с разных сторон оксидных мембран толщиной 1 мм. Увеличение содержания стронция на 10% относительно состава  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  приводит к резкому увеличению кислородопроницаемости, тогда как возрастание концентрации никеля тоже на 10% незначительно уменьшает её, несмотря на то, что нестехиометрия по кислороду увеличивается в ряду  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Замедление кислородно-ионного транспорта для сложного оксида  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  может быть связано с локальными искажениями вокруг катионов  $\text{Ni}^{2+}$ , или их ассоциацией с кислородными вакансиями.

Были рассчитаны средние значения амбиполярной проводимости  $\sigma_{амб}$ , коэффициенты поверхностного обмена ( $k_2^{-1} + k_1^{-1}$ ) и критическая толщина мембраны  $d_k$  для оксидной мембраны  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от градиента парциального давления кислорода.

Возрастание  $\sigma_{амб} \approx \sigma_O$  с понижением парциального давления кислорода  $p_I$  и увеличением температуры свидетельствует о том, что кислородный транспорт контролируется концентрациями вакансий кислорода  $\delta$  в  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . С другой стороны, коэффициенты обмена ( $k_2 + k_1$ ) практически не зависят от парциального давления кислорода в исследуемых условиях, и возрастают с температурой, а критическая толщина мембраны  $d_k$  уменьшается с температурой и возрастанием парциального давления кислорода  $p_I$ . Такое поведение рассматриваемых параметров свидетельствует о возрастании роли поверхностного обмена кислорода с понижением температуры и парциального давления кислорода  $p_I$ .

С использованием данных по кислородной нестехиометрии  $\delta$  и кислородно-ионной проводимости  $\sigma_O \approx \sigma_{амб}$  на воздухе были рассчитаны коэффициенты диффузии вакансий кислорода  $D_V$  для  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . коэффициенты диффузии для исследуемого оксида  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  несколько ниже, а энергии активации коэффициентов диффузии вакансий кислорода выше, чем для стронцийзамещенных ферритов. Энергия активации кислородной проводимости в  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , равная 155 кДж/моль, практически совпадает с энергией активации для ионной проводимости  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{FeO}_{3-\delta}$ , равной 156 кДж/моль.

### **1.3. Экспериментальное и методами компьютерного моделирования изучение формирования микро- и нанодоменных структур и разработка методик их создания в монокристаллах ниобата лития**

#### **1.3.1. Изучение формирования микро- и нанодоменных структур в пластинах ниобата лития**

На первом этапе было проведено изучение формирования микро- и нанодоменных структур в пластинах ниобата лития, а именно: 1) исследовалось формирование микро- и нанодоменных структур при пространственно неоднородном импульсном нагреве лазерным излучением, 2) изучалось формирование квазирегулярных микро- и нанодоменных структур в процессе переключения поляризации при модификации поверхностного слоя методами протонного обмена и ионной имплантации, 3) проводилось исследование образования периодической доменной структуры в результате импульсного лазерного облучения поверхности пластин ниобата лития с периодическими аппликациями.

Для облучения пластин  $\text{MgO:LN}$  использовались импульсы инфракрасного излучения с длиной волны  $\lambda = 10.6$  мкм. Использовался технологический электроразрядный  $\text{CO}_2$  лазер ЛАЭРТ-1, работающий в импульсно-периодическом режиме. Средняя мощность генерируемого излучения

составляла 1 кВт при длительности импульсов на уровне 0.1 от пикового значения около 200 мкс. Частота повторения импульсов изменялась в диапазоне от 1 до 5000 Гц. Площадь облученной зоны составляла около 1 мм<sup>2</sup>. Плотность энергии лазерного излучения изменялась от 0.1 до 7 Дж/см<sup>2</sup>.

Было обнаружено, что вид доменной структуры сильно зависит не только от средней плотности энергии лазерного излучения, но и от распределения интенсивности в облученной зоне. Наибольший интерес для практического применения представляют квазирегулярные полосовые структуры, которые образуются в результате анизотропного роста нанодоменных лучей внутри облученной зоны строго вдоль выделенных Y направлений (Рис. 1.6).

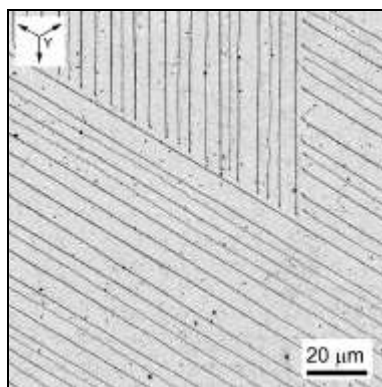


Рисунок 1.6. Формирование квазирегулярных нанодоменных структур при импульсном облучении поверхности пластин монокристаллов MgO:LN.

Кинетика доменной структуры в результате воздействия импульса лазерного облучения отнесена за счет действия пирозлектрического поля, формирующегося при охлаждении после окончания облучения. При этом локальное значение переключающего поля определяется локальной скоростью охлаждения.

Разделение образования изолированных доменов на краю облученной зоны и роста доменных лучей внутри нее позволило создавать квазирегулярные доменные структуры на больших площадях с помощью сканирования – облучения поверхности пластины серией импульсов с частичным контролируемым перекрытием зон облучения. При этом квазирегулярные структуры, состоящие из нанодоменных лучей, формируются только при сканировании лазерным лучом вдоль Y+ направления преимущественного роста лучей (Рис. 1.7а). Сканирование в противоположном направлении Y- приводит к формированию структуры, состоящей из отдельных доменных лучей, растущих в двух альтернативных Y+ направлениях (Рис. 1.7б).

Для изучения особенностей формирования квазирегулярных доменных структур в работе использовалось два метода создания искусственных поверхностных диэлектрических слоев: протонный обмен и ионная имплантация.

Для модификации поверхностного слоя методом протонного обмена кристаллы семейства LN или LT выдерживают в кислотной среде при повышенной температуре. При этом подвижные

ионы лития частично замещаются протонами, что приводит к образованию фазы  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ , не обладающей сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами.

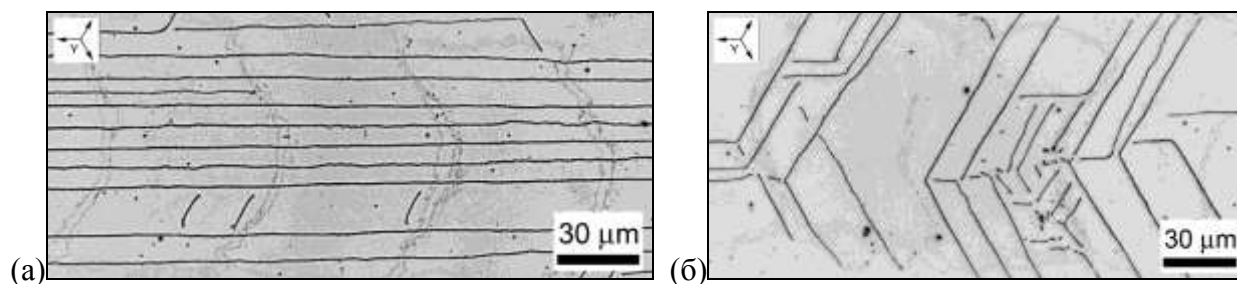


Рисунок 1.7. Рост доменных лучей при сканировании ультрафиолетовым лазерным лучом пластины MgO:LN. (а) Сканирование вдоль  $Y^+$ , (б) сканирование вдоль  $Y^-$ .

При проведении исследований нами методом протонного обмена (РЕ) создавались поверхностные диэлектрические слои толщиной около 2 мкм в пластинах конгруэнтного  $LiNbO_3$  (CLN) толщиной 0.5 мм, вырезанных перпендикулярно полярной оси.

*In-situ* оптическая визуализация кинетики доменной структуры позволила установить, что движение доменных стенок в CLN-PE сопровождается потерей устойчивости формы стенок с образованием ориентированных доменных лучей и области изолированных доменов, движущейся перед доменной границей.

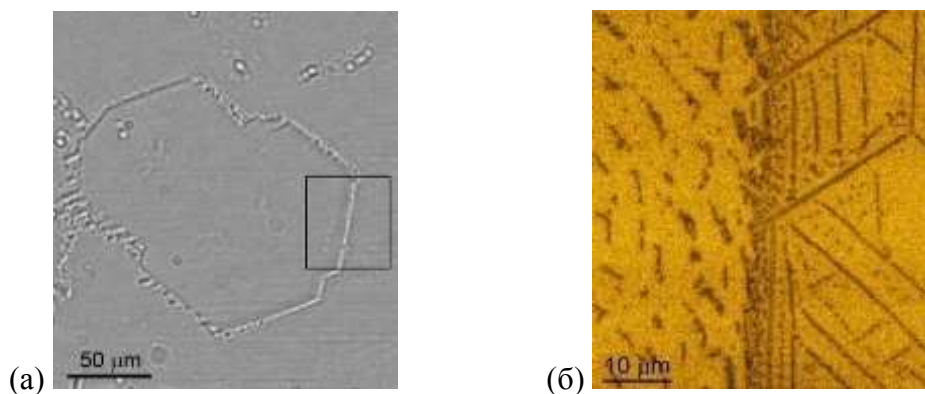


Рисунок 1.8. Доменная структура в CLN с поверхностными РЕ слоями толщиной 3 мкм на  $Z^+$  и  $Z^-$  поверхностях: (а) оптическая микроскопия; (б) Рамановская конфокальная микроскопия на глубине 3 мкм.

Геометрия структур исследовалась с помощью оптической микроскопии (Рис. 1.8а) и Рамановской конфокальной микроскопии (Рис. 1.8б, 1.9), позволяющей визуализировать доменные стенки в объеме. Распространение лучей сопровождается ветвлением и формированием динамической самоорганизованной структуры. Формирование сложных структур с высокой плотностью доменных стенок наблюдалось в области слияния макроскопических доменов (Рис. 1.9).

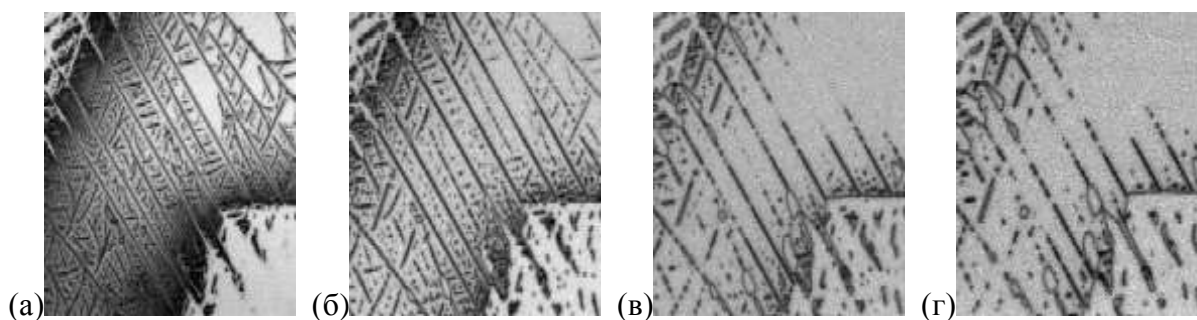


Рисунок 1.9. Визуализация с помощью Рамановской конфокальной микроскопии доменных стенок в CLN с PE слоем толщиной 1.5 мкм на  $Z^-$  поверхности. (а) на  $Z^-$  поверхности, на глубине (б) 3 мкм, (в) 5 мкм, (г) 7 мкм. Размеры  $50 \times 60 \text{ мкм}^2$ .

Имплантация ионов меди производилась на  $Z^+$  поверхности пластины CLN, в результате чего на глубине около 50 нм образовывались нанокластеры меди размерами около 10 нм. При переключении поляризации в таких образцах формируется поверхностная нанодоменная структура, состоящая из отдельных изолированных доменов, имеющих форму звезд с тремя лучами длиной до 1 мкм, растущими вдоль  $Y$  направлений (Рис. 1.10а). Наблюдалась потеря устойчивости роста лучей, что приводило к ветвлению, которое проявляется в образовании дополнительных доменных лучей.

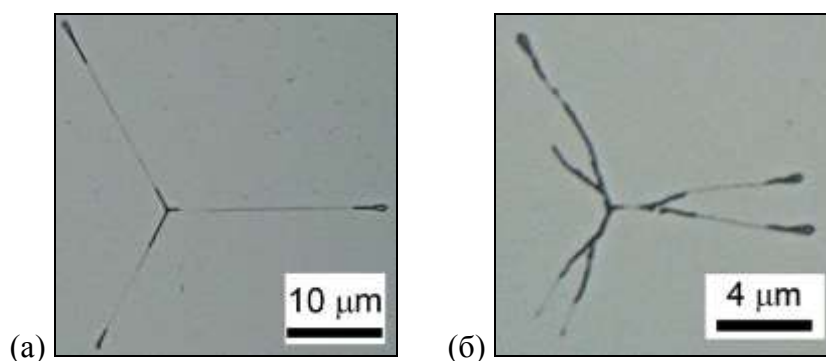


Рисунок 1.10. Форма доменов в CLN-Cu: (а) при одномерном росте доменных лучей; (б) при ветвлении доменных лучей. Оптическая визуализация рельефа травления.

Переключение поляризации в образцах CLN-Cu (30 кэВ) сопровождалось ростом шестигульных доменов со стенками, ориентированными вдоль  $Y$  направлений. При переключении поляризации в CLN Cu (60 кэВ) наблюдался немонотонный боковой рост доменов с длительными остановками стенок, что сопровождалось образованием цепочек остаточных доменов в месте остановок.

Экспериментальное исследование воздействия неоднородного импульсного лазерного излучения на кинетику доменной структуры проводилось в монокристаллах ниобата лития, легированного 5% MgO (MgO:LN). Для пространственно неоднородного облучения поверхности пластины покрывались периодическими полосовыми металлическими аппликациями. Для импульсного

лазерного облучения пластин использовалась максимально возможная плотность энергии, при которой еще не происходило повреждения металлических аппликаций и поверхности пластины.

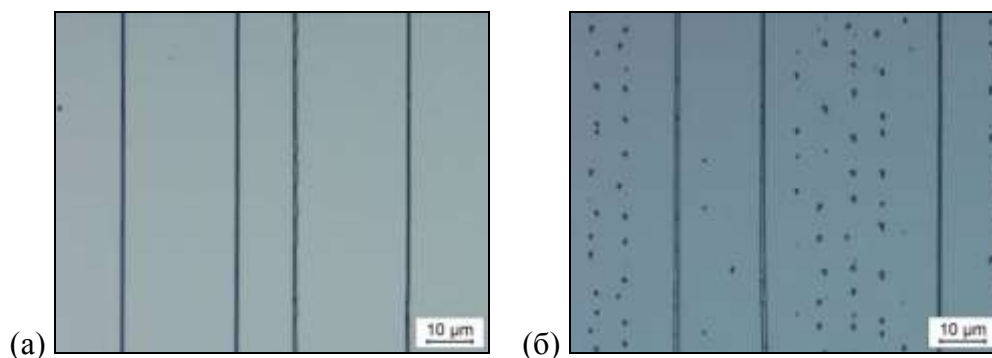


Рисунок 1.11. (а) Строго ориентированные вдоль краев полосовых аппликаций доменные лучи и (б) изолированные домены после повторного облучения области. Оптическая визуализация рельефа травления.

Было показано, что оптимальная плотность энергии лазерного излучения приводит к образованию на краях облученной зоны строго ориентированных доменных лучей (Рис. 1.11а), отстоящих друг от друга на расстояние, превышающее период аппликаций. Последующее многократное импульсное облучение этой области приводит к заполнению изолированными доменами промежутков между доменными лучами (Рис. 1.11б).

Экспериментально было показано, что глубина доменной структуры (длина доменов в полярном направлении) сильно зависит от условий облучения. Нами получены рекордные значения глубины доменов до 450 мкм в пластине толщиной 500 мкм.

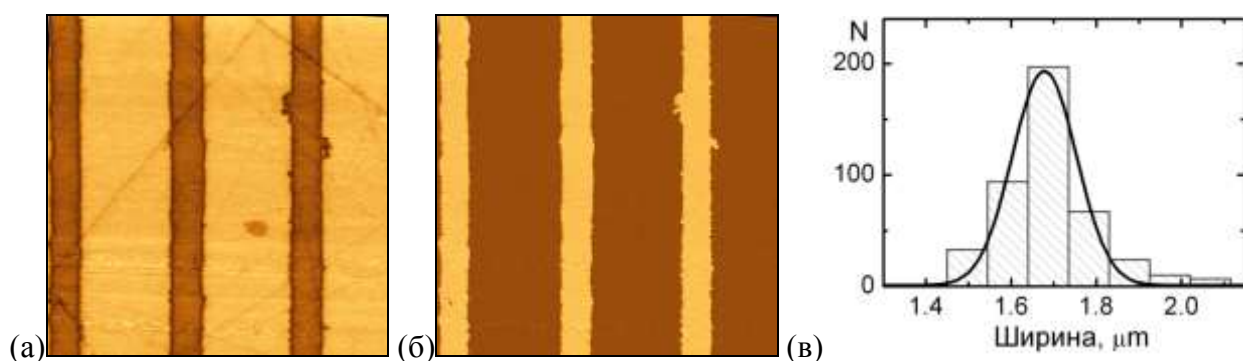


Рисунок 1.12. Периодическая доменная структура, индуцированная ИК лазерным излучением с аппликациями. Визуализация с помощью СМПО: (а) амплитуда, (б) фаза сигнала, (в) функция распределения ширины доменов, аппроксимированная Гауссианом. Размер скана 20х20 мкм<sup>2</sup>.

Измерения доменной структуры, проведенные с помощью сканирующей зондовой микроскопии в режиме сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО), показали, что ширина доменных лучей практически совпадает с шириной аппликаций и отлично воспроизводится (Рис. 1.12а,б). Проведенный статистический анализ изображений показал, что средняя ширина

доменов составляет 1.7 мкм (Рис. 1.12в). Изменение условий переключения позволило реализовать рост узких доменных лучей вдоль одного из краев аппликации. Среднее значение ширины доменных лучей составило 840 нм. Обнаруженный нами эффект блокирования роста доменов за пределы металлических аппликаций позволил при подборе оптимальных условий облучения создавать прецизионную структуру, период которой совпадает с периодом аппликации.

### **1.3.2. Компьютерное моделирование процесса формирования периодической доменной структуры в пластинах ниобата лития**

**Второй этап** проекта был направлен на развитие методов компьютерного моделирования формирования доменной структуры в пространственно неоднородном поле с учетом неполного экранирования. Апробация модельных подходов производилось путем сравнения доменных структур, полученных в результате моделирования и экспериментов по формированию доменных структур при воздействии неоднородного поля, создаваемого системой электродов конечных размеров.

Была предпринята попытка численного решения задачи о поиске в проводнике произвольной формы распределения зарядов, соответствующего минимуму энергии взаимодействия, с помощью моделирования системы частиц, взаимодействующих по закону Кулона, позволяющая находить распределение зарядов в объеме электрода.

Корректность модели подтверждается следующими результатами: 1) Было показано, что заряд в объемном электроде распределяется по поверхности электрода, и выполняется условие отсутствия зарядов в толще металла, 2) Получаемые решения проверялись на устойчивость относительно начальных условий. Было показано, что распределения заряда, соответствующие минимуму энергии взаимодействия являются воспроизводимыми при различных начальных условиях и при разной плотности заряда, 3) Для проверки правильности проводимых расчетов были рассчитаны модельные задачи для точечного заряда вблизи проводника и для поля, создаваемого бесконечно длинным плоским электродом. В обоих случаях распределение зарядов в проводнике и создаваемое вокруг проводника поле, полученные с помощью моделирования, с высокой точностью совпадали с аналитическими решениями.

При помощи компьютерного моделирования были получены распределения электрического поля, создаваемые системой полосовых электродов, и показано, что в пространственном распределении полярной компоненты электрического поля существуют максимумы поля на краях отдельных электродов и электродных систем. Полученное распределение электрического поля, характерное для конечных электродов, было использовано для моделирования кинетики доменной структуры.



Моделируемая сегнетоэлектрическая пластина представляла собой совокупность отдельных элементов (нанодоменов), имеющих форму правильной гексагональной призмы и образующих гексагональную решетку. Каждый из элементов может находиться в исходном или переключенном состоянии, которые различаются направлением спонтанной поляризации. Внешнее экранирование деполяризующего поля, создаваемого связанными зарядами, при наличии поверхностного диэлектрического зазора толщиной  $d$ , приводит к перераспределению экранирующего заряда на электроде, эквивалентному введению заряда противоположного знака, расположенного симметрично относительно плоскости электрода. Предполагалось, что в исходном состоянии деполяризующие поля полностью скомпенсированы.

Полученные результаты моделирования роста доменов позволили оптимизировать форму и размеры электродов для изготовления периодических доменных структур. Следует отметить, что апробированная процедура компьютерного моделирования процесса формирования доменной структуры представляет исключительный интерес для создания прецизионных периодических доменных структур. Она будет использоваться при проектировании систем электродов, необходимых для изготовления периодических доменных структур с заданными геометрическими параметрами.

Моделирование кинетики доменов продемонстрировало, что по мере роста неравновесности условий переключения, обусловленных неполным экранированием деполяризующих полей, ярче проявляются эффекты детерминированного зародышеобразования (образования ступеней только на вершинах домена – многоугольника и их рост в  $Y$  направлении). При детерминированном зародышеобразовании неполное экранирование приводит к изменению формы изолированных доменов за счет уменьшения углов при трех вершинах шестиугольных доменов, которые являются центрами зародышеобразования. По мере уменьшения отношения вероятностей генерации и роста ступеней, вызванного увеличением «неэффективности экранирования», форма растущих изолированных доменов изменяется от правильных выпуклых шестиугольников (при полном экранировании), к треугольникам (при неполном экранировании) и далее к шестиугольникам с вогнутыми углами и звездам (при неэффективном экранировании) (Рис. 1.13).

Важно отметить, что проведенное моделирование позволило получить все экспериментально наблюдаемые в LN и LT формы доменов, включая одномерный рост нанодоменных лучей при отсутствии экранирования (Рис. 1.14е).

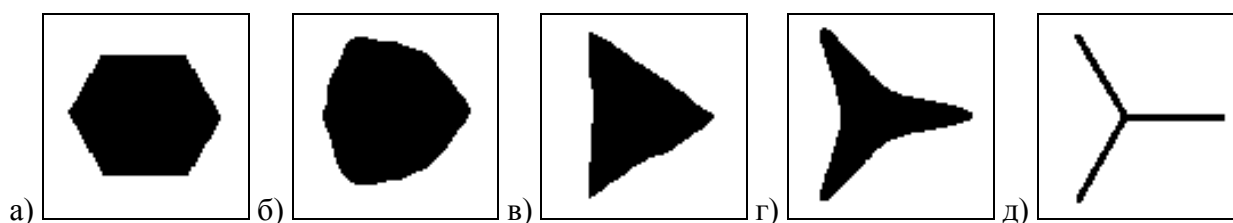


Рисунок 1.13. Результаты моделирования роста изолированных доменов при детерминированном образовании ступеней на доменной стенке с учетом неполного экранирования деполяризующего поля: а) полное экранирование, б) запаздывание экранирования, в) неполное экранирование, г) неэффективное экранирование, д) отсутствие экранирования.

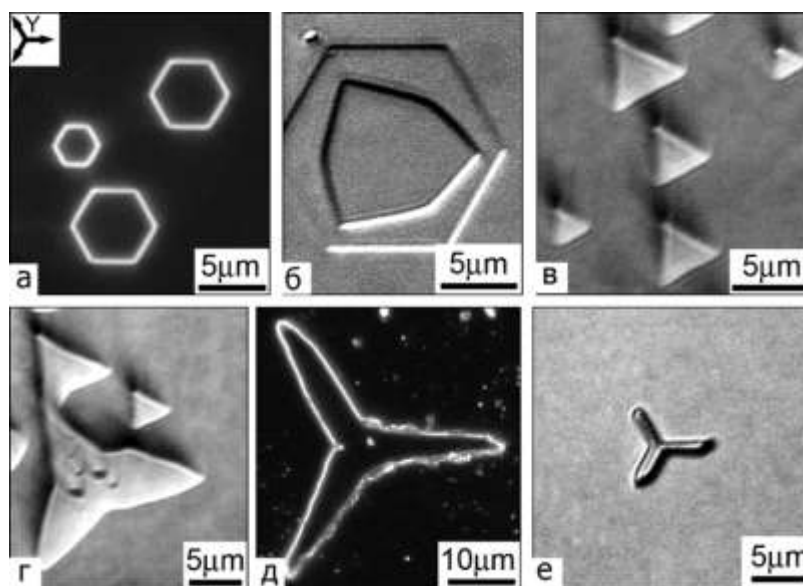


Рисунок 1.14. Формы изолированных доменов в CLN при переключении в различных экспериментальных условиях: (а) правильный шестиугольник, (б) неправильный шестиугольник, (в) треугольник, (г), (д) звезды, (е) доменные лучи.

Было проведено моделирование экспериментально наблюдаемых эффектов коррелированного зародышеобразования, которые, в частности, проявляются в полосовом домене при самопроизвольном обратном переключении после выключения внешнего поля. В этом случае при боковом движении плоской доменной стенки наблюдается эффект потери устойчивости формы, что приводит к образованию самоорганизованной доменной структуры, состоящей из доменных «пальцев» («fingering»). Результаты моделирования демонстрируют, что формирование квазирегулярной доменной структуры при неравновесных условиях переключения обусловлено электростатическим взаимодействием между доменами и анизотропным ростом нанодоменных цепей.

Также проводилось изучение эффекта, проявляющегося при переключении в LN и LT с модифицированными методами протонного обмена и ионной имплантации поверхностными слоями. Наличие диэлектрического зазора увеличенной толщины приводит к тому, что в этом случае реализуются сильнонеравновесные условия переключения поляризации. Наиболее ярким проявлением неравновесности условий переключения является формирование впереди медленно движущейся доменной стенки длинных квазипериодических нанодоменных лучей – «стрингеров», образующих сложную самоподобную нанодоменную структуру.

Следует отметить, что наблюдаемое детальное совпадение полученных в результате моделирования и экспериментально наблюдаемых доменных структур является подтверждением пра-

вильности использованных нами при расчетах модельных представлений. Таким образом, удалось создать уникальную возможность оптимизировать условия создания прецизионных микро- и нанодоменных структур в пространственно неоднородных электрических полях, используя разработанные методы компьютерного моделирования.

Проведенные нами ранее исследования кинетики доменов при формировании периодической доменной структуры с использованием полосовых электродов позволили выявить конкретные проблемы, вызванные особенностями эволюции доменной структуры, которые необходимо решить при создании новой более эффективной технологии. Для решения выявленных проблем были разработаны основы технологии, базирующейся на комбинированном внешнем воздействии и модификации поверхностного слоя. Для обоснования реальности получения всех обнаруженных эффектов было проведено компьютерное моделирование.

Для выявления механизмов, определяющих кинетику доменной структуры при импульсном лазерном облучении, производился расчет пространственного распределения пирозлектрического поля  $E_{PYR}$  при нагреве участка поверхности образца и его последующем охлаждении. При моделировании были учтены несколько одновременно протекающих процессов: 1) нагрев поверхности образца и распространение тепла в объеме, 2) изменение величин связанных зарядов на полярной поверхности кристалла при изменении температуры, 3) поверхностное экранирование деполяризующих полей, с учетом температурной зависимости скорости экранирования. Аналитически эти процессы описываются дифференциальными уравнениями, решать которые можно только численно. В компьютерном моделировании с помощью численных расчетов реализован учет всех упомянутых процессов, что позволило изучить характерное поведение  $E_{PYR}$  в образцах во время локального нагрева и охлаждения.

В проведенных предварительных экспериментах по воздействию импульсного лазерного нагрева пластин ниобата лития с металлическими электродами инфракрасным излучением наблюдалось формирование доменов по всей границе электрода и полное отсутствие переключения за пределами электрода, что соответствует результатам проведенных моделирования.

Нами был предложен метод получения сквозной доменной структуры с заданной геометрией в два этапа: 1) создание на поверхности образца области нужной геометрии, покрытой несквозным доменом, с использованием полей большой величины, и 2) проращивание образовавшихся несквозных доменов до противоположной полярной поверхности образца, с использованием полей меньшей величины, при которых зародышеобразования на поверхности не происходит и геометрия переключенной области не изменяется.

Основной проблемой в данном методе является создание на первом этапе области заданной геометрии, полностью покрытой несквозным доменом. Для решения данной проблемы целесообразно использовать переключение при комбинированном воздействии поля и охлаждения после

импульсного нагрева переключаемой области, а именно нагреть электрод и образец под ним с помощью лазерного импульса, одновременно с приложением с помощью электрода поля, величина которого близка к пороговой.

Также было обнаружено, что нежелательный эффект разрастания доменов за пределы электродов существенно зависит от состояния поверхности. Для роста домена необходимо, компенсировать создаваемое связанными зарядами деполяризующее поле, которое тормозит переключение. Различают два основных типа механизмов экранирования: внешнее и объемное. Вклад медленного объемного экранирования пренебрежимо мал. Основной вклад в компенсацию вносит быстрое внешнее экранирование, скорость которого определяется поверхностной проводимостью. Естественно, что высокая электропроводность нанесенных электродов приводит к эффективному экранированию  $\tau_{el}$  и быстрому переключению под ними. Однако в реальных условиях и за пределами электродов существует поверхностная проводимость, вызванная неконтролируемыми адсорбированными слоями («загрязнением»), в частности тончайшими слоями воды. Для изучения этого эффекта было проведено компьютерное моделирование переключения приложением электрического поля при помощи полосовых электродов при неоднородной эффективности внешнего экранирования и существовании зародышей под краями электродов.

Проведенное компьютерное моделирование позволило физически обосновать целесообразность развития методов формирования прецизионной доменной структуры с одновременным использованием импульсного лазерного облучения и приложения пространственно неоднородного электрического поля. Продемонстрировано соответствие полученных результатов моделирования и экспериментов. Выявлены основные эффекты, среди которых определяющую роль играет блокирование роста доменов за пределы электродов при воздействии пироэлектрического поля. Моделирование позволило выработать ряд рекомендаций по развитию методов формирования периодической доменной структуры. Во-первых, следует принимать меры к уменьшению проводимости поверхности образца не покрытой электродами. Во-вторых, нужно предварительно подвергать образец с электродами облучению импульсным лазерным излучением для создания зародышей под краями электродов, с целью ускорить и сделать более однородным процесс переключения. Показано, что существенный полезный эффект присутствует практически при любой концентрации возникших в результате облучения зародышей под краями электродов.

### **1.3.3. Разработка методик создания микро- и нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития**

Третий этап работ был направлен на разработку методик создания микро- и нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития при сильнонеравновесных условиях переключения.

Было показано, что для получения сильнонеравновесных условий переключения необходимо затруднить процесс быстрого внешнего экранирования деполяризующих полей. Для этого было предложено использовать две группы экспериментальных методов: 1) переключение поляризации под действием пироэлектрического поля, возникающего при охлаждении после импульсного нагрева поверхности пластины импульсным лазерным излучением, и 2) создание искусственного диэлектрического слоя (зазора) за счет модификации поверхностного слоя на полярном срезе методом протонного обмена или ионной имплантации.

Для реализации первого метода получения сильнонеравновесных условий переключения были разработаны основы технологии формирования квазирегулярных нанодоменных структур в результате воздействия импульсного лазерного излучения в монокристаллах семейства ниобата лития. Для облучения пластин ниобата лития использовалось излучение с длинами волн в инфракрасном (ИК) диапазоне (10.6 мкм), при которых происходит оптимальное поглощение лазерного излучения. В качестве источника ИК излучения использовался технологический электроразрядный  $\text{CO}_2$  лазер, работающий в импульсно-периодическом режиме. Средняя энергия излучения составляла 0.45 Дж при длительности импульса излучения 200 мкс. Плотность энергии изменялась в пределах от 0.9 до 7 Дж/см<sup>2</sup>. Создание квазирегулярных доменных структур проводилось с помощью серии последовательных импульсов излучения с одновременным контролируемым перемещением пластины вдоль выделенного кристаллографического направления (сканированием). Для реализации режима пространственно неоднородного облучения поверхность пластины покрывалась металлическими аппликациями. Нами использовались слои Al, которые наносились либо непосредственно на пластину, либо на подслой Cr для увеличения адгезии, а также слои Cr. На поверхности Z+ с помощью фотолитографии создавалась регулярная структура полосовых аппликаций с заданным периодом и шириной аппликаций.

Для облучения пластин подбиралась максимально возможная плотность энергии, при которой не происходило повреждения периодических аппликаций и поверхности облучаемой пластины. Изменение плотности энергии излучения осуществлялось одним из двух альтернативных способов: 1) за счет изменения интенсивности лазерного излучения при фиксированном положении держателя с образцом относительно фокусирующей линзы; 2) за счет изменения положения держателя образца относительно линзы при постоянной интенсивности излучения.

Было установлено, что тип формирующейся доменной структуры зависит от плотности энергии лазерного излучения. Низкая плотность энергии приводит к образованию изолированных доменов под металлическими аппликациями. Увеличение плотности энергии способствует образованию доменных лучей, отстоящих друг от друга на расстоянии, превышающем период структуры аппликаций. Повторное облучение области с доменными лучами приводит к образованию изолированных доменов, которые заполняют пространство между существующими доменными

лучами, не переключенное при воздействии первого импульса. Реализация режима сканирования с контролируемым перекрытием облученных зон позволила оптимизировать создание регулярных доменных лучей и выявить дополнительные закономерности их роста.

Было установлено, что воздействие импульсного лазерного излучения высокой интенсивности на поверхность монокристаллов LN способствует переключению поляризации, которое приводит к формированию самоорганизованных нанодоменных структур. Систематический анализ изображений нанодоменных структур, полученных с помощью оптической микроскопии после травления, позволил разделить все наблюдаемые поверхностные структуры на три типа: 1) «изолированные домены» в виде точек или коротких штрихов, 2) «доменные лучи», 3) «самоподобные структуры». При этом формирование нанодоменной структуры может быть разделено на стадии: 1) образование изолированных нанодоменов преимущественно на краю облученной зоны; 2) рост доменных лучей в центральной части облученной зоны строго вдоль выделенных кристаллографических направлений; 3) ветвление доменных лучей, которое начинается с образования точечных доменов вблизи существующих доменных лучей. Наибольший интерес для практического применения представляют квазирегулярные структуры, которые образуются в результате роста доменных лучей внутри облученной зоны вдоль выделенного  $Y$  направления (Рис. 1.15а). Разделение стадий формирования нанодоменов и их последующего роста при воздействии последовательности импульсов УФ излучения при сканировании с частичным перекрытием зоны облучения позволяет создавать квазипериодические структуры на больших площадях.

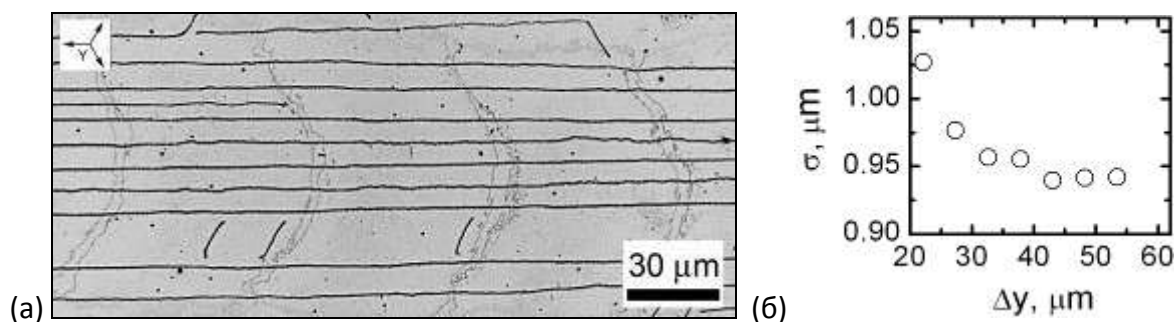


Рисунок 1.15. (а) Квазипериодическая доменная структура на поверхности конгруэнтного LN внутри зоны облучения; (б) уменьшение дисперсии функции распределения периода при росте лучей.

Исследование возможности создания прецизионных нанодоменных структур проводилось с помощью импульсного ИК лазерного излучения высокой интенсивности в  $MgO:LN$ . Для этого на облучаемую поверхность пластин наносилась регулярная система металлических аппликаций с заданным периодом и шириной. Исследования показали, что образование нанодоменных структур происходит по правилам, сформулированным для однородного облучения. Облучение с низкой плотностью энергии приводит к формированию изолированных доменов под металлическими аппликациями. Увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к образованию домен-

ных лучей, рост которых ограничен металлическими полосами, либо областью облучения. Было установлено, что многократное облучение поверхности образца кроме образования изолированных доменов микронных размеров приводит к образованию цепей нанодоменов, растущих строго под краем металлических аппликаций.

Поскольку все параметры, характеризующие кинетику доменной структуры, существенно зависят от температуры, а рабочая температура, при которой производится переключение поляризации приложением электрического поля, является важным управляющим параметром для создания периодических доменных структур, были проведены исследования по выбору оптимальной температуры.

Было проведено исследование температурной зависимости объемной проводимости в монокристаллах LN:MgO и номинально чистого конгруэнтного ниобата лития (CLN). Также были проведены эксперименты по созданию доменных структур в диапазоне температур от комнатной до 250°C. Показано, что оптимальной является температура около 220°C, при которой наблюдается баланс между значением коэрцитивного поля и стационарным значением переключающего поля, устанавливаемым при переключении за счет ограничения по току.

Изучение формирования микро- и нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития с поверхностными слоями, модифицированными методами протонного обмена и ионной имплантации.

Для реализации альтернативного метода получения сильнонеравновесных условий переключения, основанного на создании искусственного диэлектрического слоя (зазора) за счет модификации поверхностного слоя на полярном срезе методом протонного обмена или ионной имплантации, было изучено формирование микро- и нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития с поверхностными слоями, модифицированными методами протонного обмена и ионной имплантации.

Исследовалась эволюция доменной структуры в пластинах CLN толщиной 0.5 мм, вырезанных перпендикулярно полярной оси, с поверхностными слоями, модифицированными методами протонного обмена (PE) и ионной имплантации. Для модификации поверхностного слоя методом протонного обмена кристаллы семейства LN выдерживают в кислотной среде при повышенной температуре. При этом подвижные ионы лития частично замещаются протонами, что приводит к образованию фазы  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ , не обладающей сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами. Ионная имплантация производилась на  $Z^+$  полярную поверхность пластин CLN. Для имплантации использовались ионы  $Ar^+$ ,  $Cu^+$  и  $Cu^-$ .

Было выделено два базовых эффекта, которые приводят к аномальной кинетике эволюции доменной структуры при переключении поляризации в сегнетоэлектрике с модифицированным поверхностным слоем. Во-первых, наличие поверхностного диэлектрического слоя приводит к

уменьшению эффективности внешнего экранирования деполаризующего поля и возрастанию роли медленного объемного экранирования. Во-вторых, проявляется эффект коррелированного зародышеобразования – формирование изолированных нанодоменов на определенном расстоянии от стенки растущего домена, обусловленный наличием локального максимума переключающего поля на расстоянии порядка толщины диэлектрического зазора. В совокупности эти два эффекта приводят к дискретному переключению и самоорганизованному формированию квазирегулярных нанодоменных структур.

Экспериментальное исследование эволюции доменной структуры в CLN с поверхностными слоями, модифицированными методом протонного обмена, позволило выявить три типа нанодоменных структур, имеющих принципиально различную геометрию и особенности движения: 1) «Нанодомены стримеры» (streamer nanodomains), формирующие разреженную квазирегулярную структуру, состоящую из нанодоменных цепей, 2) «Фрактальные нанодоменные структуры» (fractal nanodomain structures), формирующие самоподобную нанодоменную структуру с высокой плотностью. И 3) «Остаточные нанодомены» (residual nanodomains), формирующие самоорганизованные квазирегулярные «пальцеобразные структуры» (fingering).

Среди обнаруженных эффектов наиболее важную прикладную роль для создания периодических доменных структур играет локальное изменение порогового поля переключения поляризации при пространственно неоднородной модификации поверхностного слоя. Также было показана возможность локально изменять величину порогового поля за счет пространственно неоднородной модификации поверхностного слоя, что представляет значительный интерес для создания периодических доменных структур.

При детальном исследовании эволюции доменной структуры в CLN с поверхностными PE слоями было выявлено два различных типа доменных лучей, имеющих принципиально различную геометрию и особенности движения. Первый тип нанодоменных структур - «нанодомены стримеры» характеризуется прямолинейным распространением, сравнительно низкой плотностью и высокой скоростью роста. Второй тип – «фрактальные нанодоменные структуры», которые состоят из ориентированных цепей изолированных нанодоменов, формируются в непосредственной близости от доменной стенки и имеют высокую плотность. Ширина этих структур существенно зависит от толщины PE слоя.

Послойная визуализация полученных доменных структур на различной глубине с помощью СЛКМ-КР позволила провести реконструкцию процесса формирования доменной структуры и подтвердить ведущую роль коррелированного зародышеобразования. На ранних стадиях формирования доменные лучи представляют собой цепи изолированных нанодоменов (Рис. 1.16а).



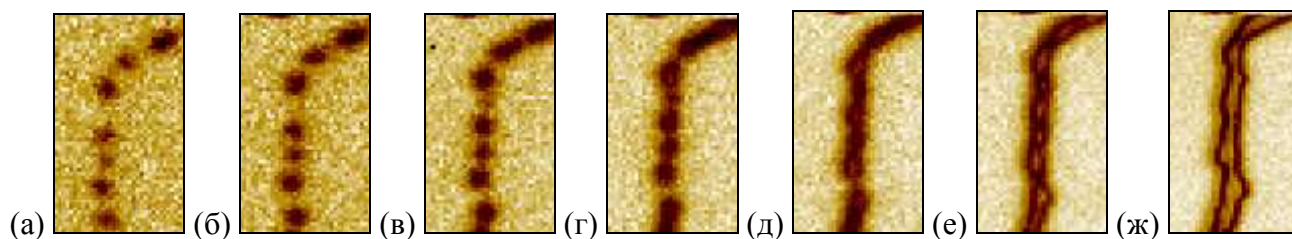


Рисунок 1.16. Реконструкция эволюции доменного луча при переключении поляризации в CLN с поверхностным слоем, модифицированным имплантацией ионов Ag с дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в поле 8 кВ/см. Визуализация с помощью СЛКМ-КР на глубине от поверхности от (а) 20 мкм до (ж) 0 мкм.

Одним из наиболее актуальных современных применений периодических доменных структур в сегнетоэлектриках является создание высокоэффективных нелинейно-оптических преобразователей частоты лазерного излучения. Для таких применений используются монокристаллы ниобата лития с регулярной прецизионной микродоменной структурой с периодом в диапазоне от 4 до 30 мкм. В виду сильной зависимости рабочей температуры элемента ГВГ от периода, точность задания и пространственная однородность периода доменной структуры должна быть не хуже 10-20 нм. В настоящее время, наиболее перспективным методом создания прецизионных периодических доменных структур с заданными параметрами является послеростовая обработка монодоменных пластин ниобата лития приложением электрического поля к системе периодических электродов, изготовленных с помощью фотолитографии. Классическая методика создания периодических доменных структур с помощью приложения электрического поля не позволяет использовать CLN для преобразования излучения мощностью более 30 мВт. Легирование ниобата лития 5% MgO (MgO:LN), повышает порог оптического повреждения на несколько порядков и позволяет получать излучение второй гармоники мощностью более 15 Вт. Повышенная пространственная неоднородность кристаллов MgO:LN, вызванная большой концентрацией легирующей примеси, и значительная объемная проводимость, не позволяют использовать методы создания периодических доменных структур, разработанные для конгруэнтного ниобата лития.

Детальные исследования особенностей кинетики доменной структуры при воздействии электрического поля, создаваемого системой периодических электродов, позволили разработать методику создания периодических доменных структур в пластинах MgO:LN, состоящую из четырех основных этапов:

1. Предварительное тестирование однородности пластины.
2. Создание периодической структуры электродов на поверхности пластины.
3. Тестирование монодоменности исходной доменной структуры.
4. Создание периодической доменной структуры.

Разработанная методика создания периодической доменной структуры основывается на понимании существенной роли самопроизвольного обратного переключения, происходящего в

интервале между последовательными импульсами поля. С использованием разработанной методики были изготовлены высокоэффективные элементы для генерации второй гармоники лазерного излучения для получения зеленого и синего света.

Отличия разработанной улучшенной методики создания регулярных прецизионных микро-доменных структур в пластинах  $\text{MgO:LN}$  с использованием периодических электродов состоят в дополнительном воздействии импульсного лазерного излучения на поверхность пластины с периодическими электродами с одновременным или последующим приложением электрического поля.

В результате выполнения работ удалось разработать методику, позволяющую формировать сквозные доменные структуры в монокристаллической пластине нелинейно-оптического сегнетоэлектрика ниобата лития в соответствии с рисунком полосового электрода. Показано, что использование разработанной методики позволяет создавать периодические полосовые структуры для преобразования частоты лазерного излучения. Полученные структуры могут быть использовано как в оптических системах записи и считывания информации, так и в волоконно-оптической связи и в лазерных проекционных системах.

Поскольку технологический процесс создания периодической доменной структуры начинается с нанесения с помощью фотолитографии структуры металлических электродов на полярные поверхности пластины, были созданы экспериментальные установки для реализации методов формирования периодической доменной структуры.

Полосовые электроды изготавливались с помощью фотолитографии с использованием двух альтернативных методов: 1) «прямой литографии» (травления металла через сформированный в фоторезисте рисунок) или 2) «обратной литографии» (нанесения слоя металла на рисунок в фоторезисте с последующим удалением фоторезиста). Процесс изготовления электродной структуры методом фотолитографии производился в условиях чистого производственного помещения («чистой комнаты») ГОСТ ИСО 5.

На втором этапе в пластине с нанесенными электродами формируется доменная структура, соответствующая рисунку электродов. Этот этап является ключевым в технологии производства элементов. Основная сложность процесса заключается в необходимости контроля геометрических размеров отдельных полосовых доменов создаваемой структуры, так как они в зависимости от типа элементов должны иметь ширину от 2 до 15 мкм при толщине пластины 500 или 1000 мкм. Для решения проблемы была реализована методика создания периодической прецизионной доменной структуры в пластинах  $\text{MgO:LN}$  при воздействии импульсного лазерного облучения и неоднородного электрического поля. Предварительное импульсное воздействие лазерным излучением приводит к образованию приповерхностных доменов под краями полос электрода, не выходящих за пределы полос. Одновременное или последующее приложение высокого напряжения приводит к разрастанию, слиянию и прорастанию сквозь пластину образовавшихся доменов и как следствие к

формированию сквозной доменной структуры, соответствующей рисунку полосового электрода. При этом за счет пространственно неоднородного нагрева возникающее при охлаждении пироэлектрическое поле подавляет рост доменов за пределами отдельных полос электрода.

После создания доменной структуры с поверхностей пластины химическим травлением удаляется структура электродов, и проводится селективное химическое травление пластины концентрированной плавиковой кислотой при комнатной температуре в течение 5-10 минут для выявления и контроля качества сформированной периодической доменной структуры.

## **2. Разработка технологического процесса производства сенсоров магнитного поля, функционирующих на основе магниторезистивного эффекта и эффекта гигантского магнитного импеданса: получение и испытание магнитных сенсоров**

Основной технологией производства микроэлектронных устройств планарного типа является метод фотолитографии. Именно он был выбран в данной работе для изготовления магниторезистивных датчиков. Указанный метод включает ряд стандартных операций. Установление последовательности этих операций и детализация их составляющих применительно к конкретному технологическому оборудованию и с учётом специфики получаемого изделия является предметом технологической разработки. Некоторые особенности в технологический процесс вносит и топология чувствительных элементов. В связи с этим нами предварительно был выполнен анализ возможных вариантов топологической организации сенсорных элементов, построенных как на анизотропии магнитосопротивления (АМС) так и на гигантском магнитном импедансе (ГМИ).

### **2.1. Анализ структурных и электрических схем сенсоров магнитного поля на основе анизотропного магниторезистивного эффекта**

Явление анизотропии магнитосопротивления заключается в зависимости электросопротивления  $R$  магнитоупорядоченного проводника от взаимной ориентации намагниченности проводника и протекающего по нему тока. Внешнее магнитное поле  $H$  оказывает влияние на намагниченность проводника и тем самым изменяет его электросопротивление  $R$  в соответствии со своей величиной и направлением. В этом состоит физический принцип, на котором строятся магниторезистивные датчики магнитного поля [1,2].

Простейший датчик представляет собой полосу магнитного материала (как правило, пермаллоя), намагниченность которой поворачивается по отношению к эффективной оси лёгкого намагничивания полосы под действием поля. Однако такой датчик будет обладать рядом функциональных недостатков, среди которых малое относительное изменение электросопротивления ( $<3\%$ ) и высокая температурная чувствительность. Для преодоления этих недостатков АМС-датчики организуют по мостовой электрической схеме (Рис. 2.1а), включающей в качестве плеч моста четыре идентичных магниторезистивных элемента. В различных вариантах устройств активную роль могут играть одно, два или все четыре плеча.

На Рисунке 2.1б показана структурная схема АМС-датчика, в котором в зависимости от ориентации магнитного поля магнитосопротивление реализуется в плечах  $R_1 - R_3$  или  $R_2 - R_4$ . При этом для увеличения длины (базового электросопротивления) плечи выполнены в форме прямоугольных меандров, которые формируются из плёночного магниторезистивного материала методами фотолитографии. Кроме того, длинные элементы меандров, благодаря анизотропии формы,

задают ориентацию оси лёгкого намагничивания в каждом из плеч. Данный датчик достаточно эффективно реагирует на магнитное поле, направленное перпендикулярно осям лёгкого намагничивания одной из пар плеч. В такой паре за счёт поворота намагниченности относительно электрического тока, текущего по меандрам, происходит уменьшение электросопротивления. При этом в другой паре поворот намагниченности практически отсутствует, и её сопротивление не изменяется. В результате происходит «разбаланс» моста, величина которого ( $U_p$ ) при фиксированном напряжении питания ( $U_n$ ) зависит от напряжённости магнитного поля.

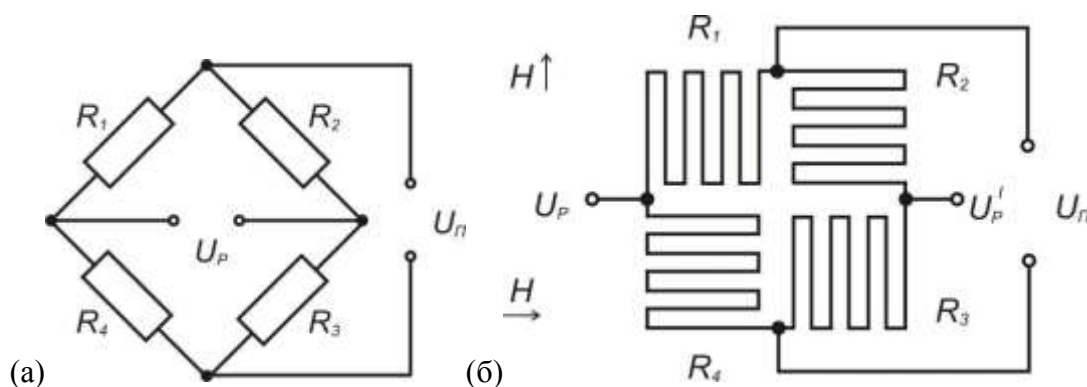


Рисунок 2.1. Электрическая схема магниторезистивного АМС-датчика (а) и конфигурация магниторезистивных элементов в структуре типа «прямоугольный меандр» (б):  $R_i$  – сопротивления плеч моста;  $U_n$  и  $U_p$  напряжения питания и «разбаланса» моста;  $H$  – измеряемое магнитное поле.

Описанная структура датчика, не смотря на очевидные преимущества мостовой схемы, не свободна от существенных недостатков. К ним относятся чётность, нелинейность и гистерезис функции преобразования  $U_p(H)$ , связывающей напряжённость измеряемого поля и  $H$  и полезный сигнал ( $U_p$ ). Эти недостатки в значительной мере преодолеваются в мостовых схемах с наклонными меандрами (Рис. 2.2) [3-4]. Однако такие схемы предполагают введение дополнительного (смещающего) магнитного поля  $H_b$ . Поле  $H_b$  создаёт исходное отклонение намагниченности в длинных элементах меандра от электрического тока. Измеряемое поле  $H$  вызывает изменение положения намагниченности: в одной паре плеч исходный угол отклонения увеличивается, в другой – уменьшается. Тем самым создаётся «разбаланс» моста, в схеме которого активную роль играют все четыре плеча.

В структуре, показанной на Рисунке 2.2а, используется однородное смещающее поле, которое создаётся внешними катушками или постоянными магнитами. При этом измеряемое поле  $H$  прикладывается перпендикулярно  $H_b$ , то есть датчик рассчитан на измерение только одной компоненты магнитного поля. Структура, представленная на Рисунке 2.2б, требует знакопеременного смещающего поля. Для его создания необходима система плёночных постоянных магнитов, формирование которых представляет самостоятельную технологическую проблему. Основным функ-

циональным отличием данной схемы датчика от предыдущей является возможность измерения не одной компоненты, а модуля вектора магнитного поля.

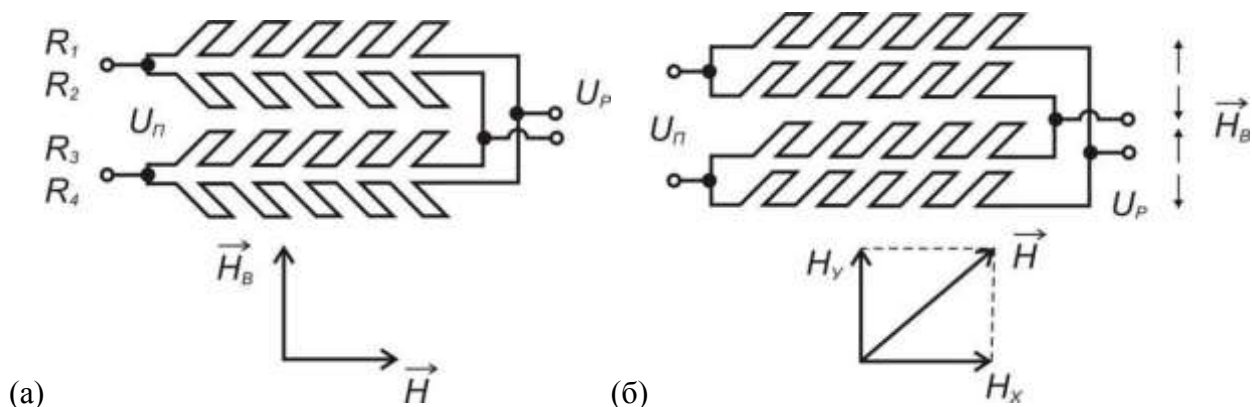


Рисунок 2.2. Конфигурации магниторезистивных элементов в структурах типа «наклонный меандр» с магнитным смещением: а – однородное смещающее поле  $\vec{H}_B$ ; б – знакопеременное смещающее поле  $\vec{H}_B$ . В нижних частях рисунков показана ориентация измеряемого магнитного поля  $\vec{H}$ .

В целом к достоинствам датчиков с магнитным смещением относятся нечётность и линейность функции преобразования, а также низкий уровень магнитного гистерезиса. Всё это даёт возможность построения на магниторезистивных датчиках эффективных измерителей магнитного поля. Их главным недостатком является относительно узкий динамический диапазон. Как правило, он не превышает  $\pm 10$  Э.

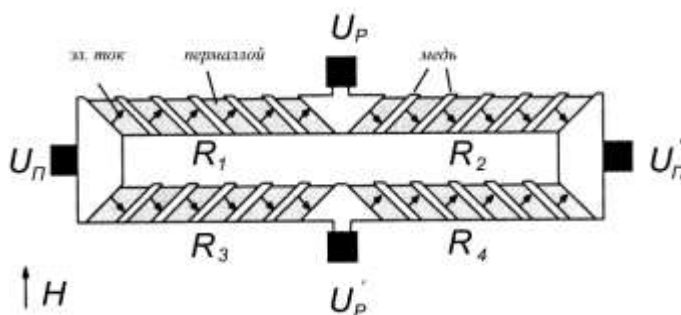


Рисунок 2.3. Схема магниторезистивного АМС-датчика с barber-структурой.

Ещё один вариант мостовой схемы датчиков реализует исходное отклонение электрического тока от намагниченности с помощью, так называемой, barber-структуры (Рис. 2.3). Она представляет собой систему медных полосок, наложенных на удлиненный магниторезистивный элемент, включённый в плечо моста. Ток в таком элементе течёт по зигзагообразной траектории. Часть пути он проделывает по медным полоскам, сопротивление которых ниже, чем у пермаллоя. Между полосками ток течёт по магниторезистивной плёнке по кратчайшему пути, то есть под углом к намагниченности, которая ориентирована вдоль длинной стороны магнитных элементов. В остальном данная схема функционирует подобно схемам с магнитным смещением. Barber-структура относительно проста по технологии исполнения. Однако сравнительно небольшое

внешнее поле может изменять полярность намагниченности в плечах моста, что влечёт изменение знака полезного сигнала. Это, а также некоторый магнитный гистерезис, устраняются путём предварительного импульсного намагничивания схемы, которое предполагает наличие дополнительных конструктивных элементов.

Среди описанных схем сенсорных АМС-элементов оптимальной представляется вариант, показанный на Рисунке 2.2а. Именно он был выбран для реализации при следующих геометрических и электрических параметрах структуры: ширина элементов меандра – 15 нм, расстояние между элементами – 1,5 нм, площадь всей магниторезистивной структуры  $\sim 0,5 \text{ мм}^2$ , электросопротивление плеч моста – 1,5 кОм. При этом ввиду наличия в разработанной нами магниторезистивной среде внутреннего магнитного смещения конструкция сенсорного элемента свободна от источника внешнего магнитного смещения (например, постоянного магнита).

## **2.2. Использование эффекта гигантского магнитного импеданса в плёночных ферромагнитных средах для детектирования магнитного поля**

Явление магнитного импеданса состоит в изменении комплексного сопротивления ферромагнитного проводника  $Z(\omega)$  при протекании через него переменного возбуждающего тока высокой угловой частоты  $\omega$  в условиях приложения внешнего постоянного поля ( $H$ ). Величина магнитного импеданса зависит от свойств материала, параметров тока возбуждения и от размеров проводника. Согласно существующим представлениям о механизмах ГМИ, этот эффект должен наблюдаться в условиях сильного скин-эффекта, когда характерный размер образца сопоставим с глубиной скин-слоя.

В 1991 году В.Е. Махоткин с соавторами создали высокочувствительный датчик малых магнитных полей с чувствительным элементом в виде аморфной ленты FeCoSiB, который работал на принципе изменения импеданса под воздействием внешнего магнитного поля [3]. Авторы этой работы, посвященной созданию конкретного прототипа датчика слабых полей, не обсуждали причины возникновения эффекта и не использовали термин “магнитный импеданс”. В настоящее время уже существуют промышленные варианты детекторов, сконструированных на базе одного или нескольких чувствительных элементов цилиндрической формы [4]. Коммерческие МИ датчики на основе быстрозакаленных проволок в настоящее время производятся, например, компанией Aichi Micro Intelligent Corporation. Измерительная катушка наматывается на 1.5 мм проволоку вдоль оси проволоки. Для детектирования используется мнимая компонента импеданса, с помощью чего добиваются чувствительности до 0.5 В/Э при интервале полей  $\pm 6 \text{ Э}$  при рабочих частотах в 10 кГц и устойчивом отклике до температуры 150 °C [5].

Однако, геометрия пленочных структур является более прогрессивной по отношению к технологиям получения быстрозакалённых лент или магнитных проволок. Она более органично

вписывающаяся в общую схему полупроводниковой электроники. Считается, что только пленочные технологии при определённых условиях смогут стать основой широкого внедрения датчиков, функционирующих на основе ГМИ-эффекта, в сферу магнитометрии.

### 2.2.1. Методические особенности детектирования высокочастотного МИ

Определение характерных частотных интервалов для магниточувствительного преобразователя, работающего на эффекте магнитного импеданса, можно рассматривать с точки зрения разделения цепей на два типа: цепи с сосредоточенными и с распределёнными параметрами. Во многих случаях параметры цепи рассматриваются как сосредоточенные (цепь с сосредоточенными параметрами). При этом напряжения и токи на зажимах входящего в цепь элемента не являются функциями пространственных координат, определяющих геометрические размеры элемента. Для оценки, к какому типу отнести цепь следует сравнить ее длину  $l$  с длиной электромагнитной волны,  $\lambda$ , соответствующей переменному сигналу ( $\lambda = v/f$ , где  $v$  – скорость света в среде, где распространяется волна, и  $f$  – частота сигнала). В случае цепи с сосредоточенными параметрами должно выполняться условие  $\lambda \gg l$ , в другом случае  $\lambda \sim l$ . В последнем случае одним из усложняющих факторов является влияние волновода (проводов, разъемов и т.д.), на величину импеданса.

В области низких частот (цепь с сосредоточенными параметрами) импеданс проводника представляет собой отношение падения напряжения на его концах к величине протекающего тока. В области высоких частот при измерении импеданса используют коэффициент отражения  $\Gamma$ , который связан с импедансом следующим образом:

$$\tilde{A} = \frac{Z - Z_{\tilde{N}}}{Z + Z_{\tilde{N}}}, \quad (2.1)$$

где  $Z_C$  это характеристический импеданс волновода (обычно,  $Z_C = 50$ ). Тогда выражение для импеданса может быть записано как

$$Z = Z_C \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma}, \quad (2.2)$$

Как упомянуто выше, величина импеданса может меняться по длине волновода. Рассмотрим элемент длины  $l$ , составляющий часть волновода, например, коаксиального провода. Импеданс этого элемента обозначим как  $Z_1$ . Тогда связь между коэффициентами отражения,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , соответствующими двум точкам волновода, разделённым расстоянием  $l$ , как показано на Рисунке 2.4, может быть описана следующей формулой:

$$\tilde{A}_2 = \tilde{A}_1 e^{-2\gamma l}, \quad (2.3)$$

где  $\gamma$  - это константа волновода:  $\gamma = \alpha + i\beta$ . Действительная часть,  $\alpha$ , ответственна за потери энергии в волноводе, а мнимая часть  $\beta = \frac{2\pi f}{v}$  - за фазовые сдвиги.



Из уравнений (2.2) и (2.3) следует, что различие между истинным импедансом измеряемого элемента  $Z_1$  и измеренной экспериментальной величиной  $Z_2$  может быть записана следующим образом:

$$Z_2 = Z_c \frac{Z_1 + Z_c \tanh \gamma l}{Z_c + Z_1 \tanh \gamma l}, \quad (2.4)$$

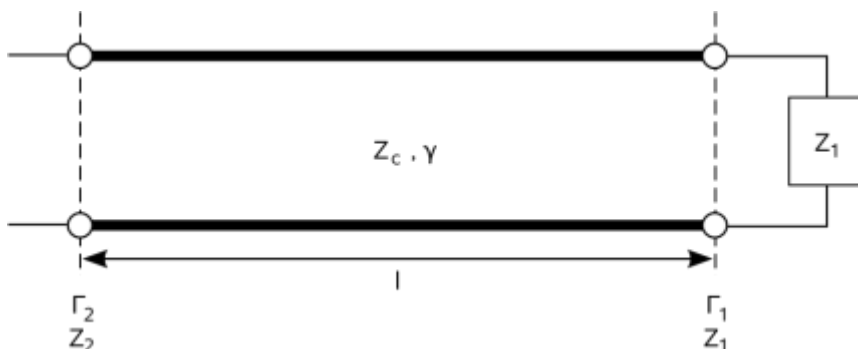


Рисунок 2.4. Схема измерений на расстоянии  $l$  в двух точках волновода  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  (две жирные горизонтальные линии), нагрузка - это элемент с импедансом  $Z_1$ .

Приведем пример численного расчета, чтобы показать как эффекты, связанные с распространением электромагнитных волн, сказываются на величине импеданса, измеренного на разных расстояниях от измеряемого элемента. Предположим, что измеряется импеданс резистивного элемента в 8 Ом (без вклада, соответствующего мнимой части) и что измерение проводится с использованием единственного идеального коаксиального провода длиной в 1 м. Предположим также, что величина константы диэлектрической проницаемости внутренней части коаксиального провода,  $\epsilon_r$ , составляет  $\epsilon_r = 2.5$ . Скорость распространения электромагнитного сигнала в этом случае составит  $1.9 \times 10^8$  м/с, т.е. 0.63 скорости света в вакууме.

При измерении импеданса на частоте 100 кГц ( $\lambda/l \approx 2000$ , низкочастотный предел) получаем  $Z_2 = 8,00 + 0,15 j$  (Ом), где  $j$  – мнимая единица. При увеличении частоты до 3 МГц ( $\lambda/l \approx 60$ , переходный интервал из области низких в область высоких частот) выражение  $Z_2 = 8,08 + 4,85 j$  (Ом) начинает терять смысл с точки зрения непосредственного использования величины  $Z_2$  вместо  $Z_1$ . Отметим, что эффекты, связанные с распространением электромагнитной волны, в первую очередь влияют на мнимую часть импеданса. В области частоты в 30 МГц ( $\lambda/l \approx 6$ )  $Z_2 = 25 + 70 j$  (Ом). Величина импеданса не возрастает бесконечно: сначала она достигает максимума:  $Z_2 = 312,5$  Ом при  $\lambda/l = 4$  ( $f = 47,4$  МГц). При последующем росте частоты величина импеданса уменьшается до начального значения 8 Ом, которого она достигает при двойной частоте в 94,8 МГц ( $\lambda/l = 2$ ). Далее величина импеданса снова увеличивается, и процесс повторяется циклически.

Приведенный пример указывает на существование факторов, связанных с процессами распространения электромагнитных волн, которые могут играть важную роль даже при частотах, которые обычно считаются низкими, если элементы электронной схемы имеют значительные разме-

ры. Условие  $\lambda \gg l$ , определяющее границу между низкими и высокими частотами следует понимать так, что длина волны должна быть, по крайней мере, на два порядка больше характеристического размера  $l$ . Таким образом, пропегативные явления, связанные с особенностями распространения электромагнитных волн в среде накладывают особые условия на измерение импеданса при высоких частотах. В частности, при исследовании импеданса большое значение имеет идентичность включения образцов в электрическую цепь. На Рисунке 2.5 показан использованный нами держатель типа «микрострейп» с SMA-разъемами на концах линий «микрострейп», где SMA – это (аббревиатура от «SubMiniature version A») коаксиальный радиочастотный разъем.



Рисунок 2.5. Фотография держателя образцов для измерения магнитного импеданса, включающего линию «микрострейп».

### 2.2.2. Общие характеристики магнитоимпедансных сенсоров

Различные типы магнитных детекторов характеризуются набором технологических параметров, которые и следует оценивать при выборе сенсора для конкретного практического приложения. К числу таких параметров можно отнести размер чувствительного элемента, разрешение по магнитному полю, быстродействие, интервал рабочих полей, отношение величины полезного сигнала к уровню шумов, потребляемую мощность и т.д. Сравнительный анализ функциональных параметров магнитоимпедансных (МИ) детекторов и магнетометров других типов (индукционных катушек, «флюкс-гейт» ФГ, МР и ГМР, детекторов на основе эффекта Холла, устройств типа SQUID и т.д.) широко представлен в научной литературе [6-11]. Укажем лишь некоторые из важных параметров.

Область детектируемых полей: МИ –  $\pm 10$  Э (с разрешением до  $10^{-7}$  Э); Холл детектор -  $\pm 1000$  Э (с разрешением до 0,02 Э); МР -  $\pm 100$  Э (с разрешением до 0,0002 Э); ГМР  $\pm 20$  Э (с разрешением до 0,01 Э); ФГ -  $\pm 3$  Э (с разрешением до  $10^{-7}$  Э) и SQUID (с разрешением до  $10^{-11}$  Э).

Размер чувствительного элемента: МИ – 1-2 мм ; Холл детектор, МР, ГМР - от 10 до 100 мкм; ФГ – от 20 до 30 мкм.

Скорость детектирования: МИ, Холл детектор, МР, ГМР – 100 МГц ; ФГ – 10 кГц.

Энергопотребление: МИ, Холл детектор, МР, ГМР – 10 мВт; ФГ – 1 Вт.

Сравнительный анализ разных типов магнитометров указывает на то, что магнитометры типа SQUID обладают наивысшей чувствительностью по отношению к внешнему магнитному по-

лю, но необходимость использования криогенных температур и высокая стоимость этих аппаратов препятствуют их широкому коммерческому использованию, частично объясняя высокую востребованность МР, ГМР и МИ детекторов. МИ датчики могут обладать расширенными функциональными особенностями: измерять амплитудные, градиентные и частотные параметры поля. По предсказаниям, основанным на теоретических моделях, высокий эффект ГМИ должен существовать в магнитных материалах, удовлетворяющих следующим требованиям:

- малое удельное электросопротивление;
- высокая магнитная проницаемость;
- высокая намагниченность насыщения;
- малый параметр магнитного затухания;
- продольная или поперечная одноосная магнитная анизотропия с низкой дисперсией локальных осей легкого намагничивания.

Коммерческие МИ сенсоры на основе быстрозакаленных проволок в настоящее время производятся компанией Aichi Micro Intelligent Corporation [5] с использованием простого дизайна. Измерительная катушка наматывается на 1.5 мм проволоку вдоль оси проволоки. Для детектирования используется мнимая компонента импеданса, с помощью чего добиваются чувствительности до 0.5 В/Э при интервале полей  $\pm 6$  Э при рабочих частотах в 10 кГц и устойчивом отклике до температуры 150 °С. Указанные параметры позволяют предположить возможность использования данных коммерческих чувствительных элементов как часть систем МНК при детектировании даже глубокозалегающих трещин и других дефектов [9].

В первых работах группы проф. К. Мори встречается описание нескольких прототипов вращающегося кодировщика, представляющего собой 19 мм магнитный барабан с набором чередующихся полюсов (до 2000 полюсов на барабан с интервалами между полюсами около 30 мкм). Детектирование может производиться с помощью датчика с двумя чувствительными МИ элементами в виде проволок FeCoSiB [12], либо с помощью неконтактного декодера с набором МИ чувствительных элементов в виде согнутых пополам аморфных проволок FeCoSiB, расположенных радиально по отношению к магнитному барабану [4]. Хотя эти результаты можно отнести к первым МНК МИ лишь с допущением, именно в этих исследованиях было показано, что миниатюрные МИ детекторы на основе аморфных проволок способны устойчиво детектировать поля в  $10^{-6}$  Э. В работе [13] дополнительно исследовалась зависимость качества детектирования положения барабана вращающегося кодировщика от расстояния между МИ элементом и поверхностью магнита. В этой же работе [13] продемонстрирована возможность аккуратного определения направления компонент земного поля, т.е. создан электронный компас.

МИ датчики применяются и в биоприложениях, полный анализ которых выходит за рамки настоящей работы. Здесь же лишь для примера упомянем некоторые из них, основанные на детек-

тировании полей рассеяния магнитных наночастиц, специально введенных в живую систему. Например, в работе [7] описывается МИ датчик в виде ручки с чувствительным наконечником для детектирования полей рассеяния совокупности магнитных частиц, накопленных в области опухоли. Первые исследования [8] были проведены на модельном образце в виде соляного цилиндра диаметром 5 мм с вкраплением геля с магнитными наночастицами. Возможность детектирования кластера наночастиц сохранялась вплоть до расстояния порядка 25 мм, при котором поля рассеяния (порядка 1 мЭ), созданные совокупностью наночастиц, помещенных в поле около 1.3 кЭ все еще устойчиво детектировались. В реальной ситуации при тестировании опухоли мозга магнитные частицы подготовлены так, что они накапливаются в основном в области опухоли и не проникают в клетки здоровой мозговой ткани. По внешнему виду здоровая ткань и опухоль трудноразличимы. Использование МИ датчика позволяет более точно определить границы между здоровой и больной тканями и тем самым заметно снизить негативные последствия расширенного хирургического вмешательства.

В работе [14] приводится пример успешного детектирования наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  внутри почечных клеток эмбриона человека (клеточные культуры получены «in-vitro»). Подобное детектирование может быть очень эффективно при разработке медицинских препаратов для химиотерапии, т.к. оно позволяет получить сведения о количестве наночастиц проникающих внутрь клеток. Если же наночастицы выполняют роль носителей специальных препаратов, и при условии их избирательного проникновения преимущественно в раковые клетки, определение количества частиц проникших в раковые клетки фактически означает оценку эффективности первого этапа лечения.

### **2.2.3. Примеры детектирования магнитных неоднородностей с помощью датчиков на основе МИ**

Один из первых примеров детектирования с помощью МИ датчика описан в работах группы проф. К. Мори [7,8]. При промышленном производстве электротехнической стали необходим непрерывный контроль сплошности листа. В работе [8] продемонстрирована возможность детектирования 100 мкм проколов в стальной ленте толщиной в 0.2 мм при ее перемещении со скоростью не менее 10 м/с. Для детектирования с помощью градиентного МИ датчика (чувствительный элемент - аморфная проволока, длина которой составляла 1 мм), как и в случае ранее использованных датчиков других типов, было необходимо приложение магнитного поля в плоскости ленты. Хотя в предложенной схеме воссоздается образ всего профиля листа, включая поля рассеяния у краев, эквивалентной моделью для распознавания образа прокола следует считать немагнитный дефект сплошности в бесконечной плоскости. Важно отметить, детектирование успешно осуществлялось при достаточно большой величине зазора (5 мм) между поверхностью листа и чувствительным элементом датчика, что выгодно отличает МИ датчик от других, менее чувствитель-

ных детекторов. При высокой скорости смещения стальной ленты в процессе производства одной из проблем, приводящих к аварийным ситуациям и необходимости остановки полосы, длина которой составляет сотни метров, являются случайные биения полосы, приводящие к разрушению детекторов, расположенных близко от поверхности. Увеличение рабочего зазора при сохранении чувствительности детектора приводит к существенному увеличению времени эксплуатации и, соответственно, удешевлению системы контроля.

В работе [15] решалась подобная задача, но для заданной геометрии, а именно, для цилиндрического дефекта сплошности в железной пластине  $0,65 \times 1,9 \times 8$  (мм<sup>3</sup>). Диаметр цилиндрического дефекта, созданного точно в центре менялся от 1 до 7,5 мм. Детектирование осуществлялось с помощью прототипа пленочного ГМИ датчика с чувствительным элементом в виде трехслойной пленки FeNi(150 нм)/Cu(500 нм)/FeNi(150 нм), длина которого составляла 12 мм. Пленочная структура была получена методом ионно-плазменного распыления на неохлаждаемую стеклянную подложку. В процессе напыления в плоскости подложки перпендикулярно медному тоководу было приложено постоянное магнитное поле  $H = 100$  Э, приводящее к формированию наведенной магнитной анизотропии (поле анизотропии  $H_k = 6$  Э). Железная пластина помещалась точно в центре над пленочной структурой (со стороны пленки). Длинная сторона пластины располагалась перпендикулярно медному тоководу при параллельном взаимном положении плоскости пластины и плоскости пленочной структуры.

Проанализируем результаты детектирования представленные на Рисунке 2.6. Отметим, что все экспериментальные данные приводятся для относительно низкой частоты  $f = 100$  МГц. Для того, чтобы избежать размерных эффектов, связанных с распространением электромагнитной волны, применялась описанная ранее (см. часть II) методика измерений, позволяющая минимизировать как пропэгативный вклад, так и влияние разных частей электронной схемы. Дополнительные комментарии о процедуре измерения можно найти в работах [16-17].

В однородном внешнем магнитном поле МИ отклик пленочного элемента FeNi(Cu)FeNi представляет собой отклик типа «двойной пик» [6] с максимумами вблизи поля анизотропии, появляющимися на каждой из ветвей. Из Рисунка 2.6 видно, что основной вклад в величину модуля импеданса вносит действительная компонента. В рабочем интервале магнитных полей от 3 до 4 Э чувствительности, рассчитанные на основании экспериментальных кривых  $R(H)$ ,  $X(H)$  и  $Z(H)$  были близки и составляли:  $d(\Delta R/R)/dH = 31\%/Э$ ,  $d(\Delta X/X)/dH = 34\%/Э$  и  $d(\Delta Z/Z)/dH = 32\%/Э$ . Полученные величины чувствительностей для всех компонент как минимум на порядок превосходят характерные чувствительности МР и ГМР детекторов. Оптимальным представляется детектирование с использованием действительной компоненты, которая даёт разрешение около 0,02 Э.

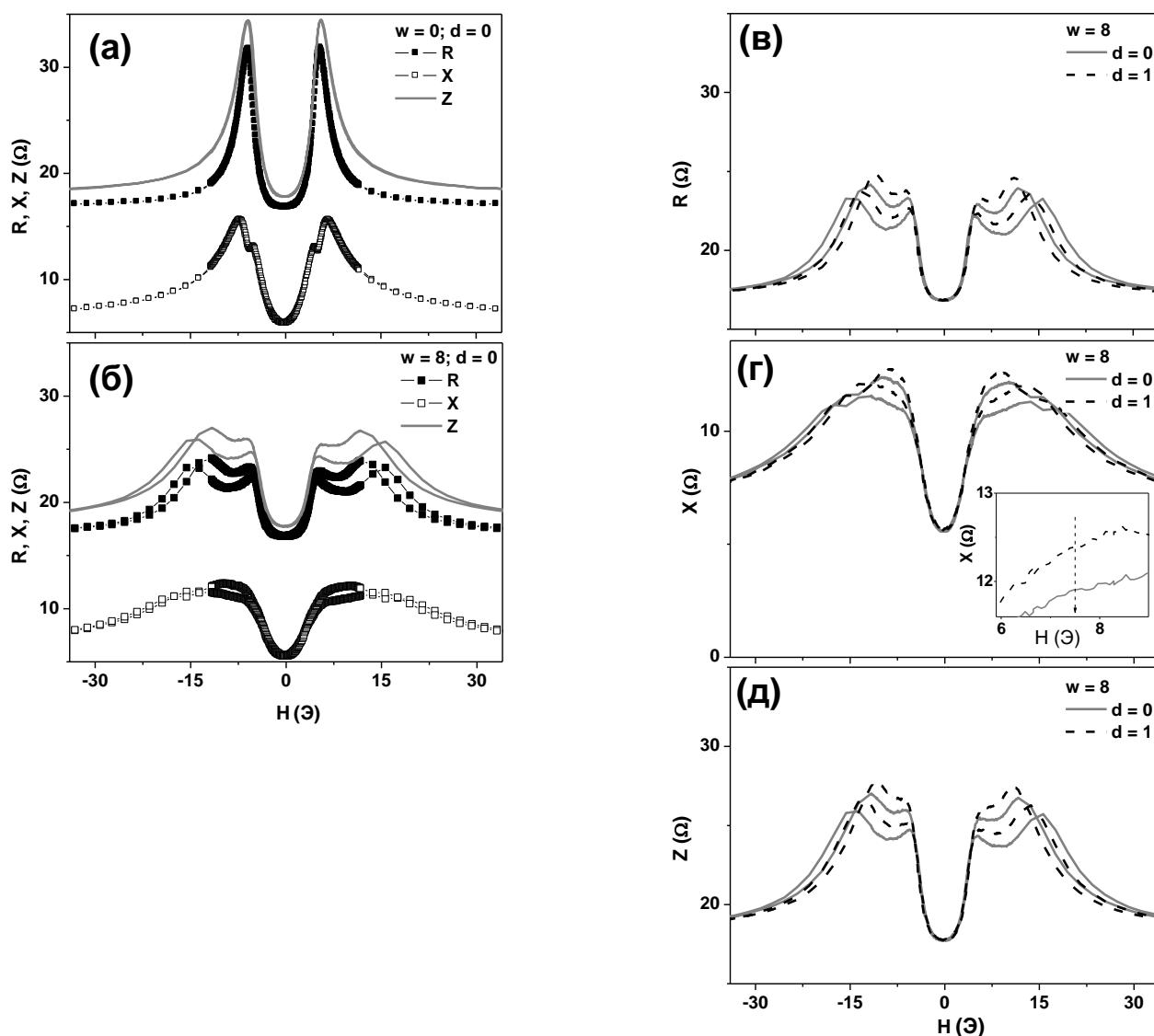


Рисунок 2.6. Полевые зависимости действительной ( $R$ ), мнимой ( $X$ ) частей импеданса и модуля импеданса ( $Z$ ) элемента FeNi/Cu/FeNi для частоты 100 МГц при продольной ориентации внешнего магнитного поля: а) МИ пленочного элемента FeNi(Cu)FeNi в однородном внешнем магнитном поле; б) в присутствии призматической однородной железной пластины размерами  $0,65 \times 1,9 \times 8$  (мм<sup>3</sup>), в) полевая зависимость действительной компоненты импеданса пленочного элемента в присутствии призматической железной пластины той же геометрии и ориентации, что и в случае (б); сравнивается МИ отклик однородной пластины ( $d = 0$ ) и пластины с цилиндрическим отверстием точно в центре, диаметр отверстия,  $d = 1$  мм,  $w$  – ширина железной пластины; г) полевая зависимость мнимой компоненты импеданса для случая аналогичного (в); д) полевая зависимость полного импеданса для случая аналогичного (в)

Помимо рабочей частоты детектора магнитного поля (для МИ датчиков), интервала рабочих полей и чувствительности к внешнему магнитному полю важна и такая функциональная характеристика как соотношение величины полезного сигнала и шумов. На вставке Рисунка 2.6, г в качестве примера приведены нисходящие ветви мнимой части импеданса для железных пластин без дефекта и с цилиндрическим дефектом. Оценка уровня шумов показывает, что для  $X(H)$  ком-

поненты в области магнитного поля около 7.5 Э различие полезных сигналов для железных пластин без дефекта и с цилиндрическим дефектом примерно в 6 раз превышает уровень шумов. Для  $R(H)$  и  $Z(H)$  эти отношения составляли 6 и 8.5 соответственно. Из Рисунков 2.6в-д хорошо видно, что цилиндрический дефект сплошности детектируется пленочным МИ элементом с большим запасом по чувствительности в рамках, ограниченных условиями описанного эксперимента. Если предположить линейную зависимость МИ отклика при уменьшении диаметра цилиндрического дефекта в интервале размеров  $0 < d \leq 1$  мм, то с учетом экспериментально определенного уровня шумов, предельный минимальный детектируемый размер составит примерно 0,15 мм для  $X(H)$  и  $R(H)$  компонент и 0,1 мм для  $Z(H)$  детектирования. Отметим, что представленные данные были получены для измерительной системы с ручной настройкой, при этом погрешность измерений в большой степени была обусловлена отсутствием автоматической системы сканирования, а не собственно свойствами МИ элемента, включающими и уровень шумов. Как уже упоминалось МИ и ГМР детекторы, вообще говоря, характеризуются довольно высоким уровнем шумов порядка  $1/f$ , а также шумов, вызванных скачками Баркгаузена из – за задержек в смещениях при движении доменных границ [7].

Сравнение МИ откликов пленочного элемента FeNi/Cu/FeNi в однородном внешнем магнитном поле и в присутствии железных пластин без дефекта и с цилиндрическим дефектом показывает, что область полей оптимального детектирования использованных модельных дефектов не совпадает с интервалом полей наивысшей чувствительности МИ в однородном внешнем магнитном поле: первому соответствуют поля от 6 до 10 Э, а второму от 2,5 до 4 Э. Таким образом при разработке МИ датчика для конкретного технологического приложения потребуется дополнительное моделирование с учетом факта зависимости рабочего интервала полей от особенностей полей рассеяния объекта, образ которого требует распознавания. Приведенный выше анализ МИ откликов пленочного элемента FeNi/Cu/FeNi элемента относится к случаю продольного МИ, когда внешнее поле параллельно медному тоководу, т.е. направлению тока возбуждения. В настоящее время МИ датчики такого типа доведены до полукommerческих образцов. Например, исследователями лаборатории научных разработок компании TOYOTA созданы пленочные МИ элементы FeCoSiB/Cu/FeCoSiB или CoNbZn/Cu/CoNbZn, характеризующиеся высокой чувствительностью, термической стабильностью в интервале рабочих температур от 25 до до 100° С и разрешением порядка  $10^{-3}$  Э. По последнему параметру эти МИ датчики превосходят пленочные датчики других типов, таких как ГМР или работающие на основе эффекта Холла [18-19].

В работе [20] описывается пример использования МИ датчика с чувствительным элементом в виде аморфной проволоки для МНК стандартных металловедческих образцов, используемых при статических испытаниях металлов на растяжение [21]. Призматические образцы до и после испытаний помещались на плоскую станину, способную смещаться в двух направлениях в плос-

кости относительно МИ элемента, закрепленного в вертикальном положении на определенном расстоянии от поверхности станины/образца. Исследовались особенности пластической деформации низко-углеродистой стали, при которой в последней возникают полосы Людерса. Природа полос - это деформационное старение, при котором атомы углерода в железе блокируют подвижные дислокации. При испытаниях напряжения должны заметно превысить предел текучести, чтобы вырвать дислокации из облаков примеси, достигая уровня «зуба текучести» (пика на кривой нагрузка - удлинение в районе упругости). Когда напряжения его достигают, дислокации движутся лавиной, полосой Людерса, в узкой области образца. В результате напряжения падают ниже зуба текучести до уровня постоянного сопротивления движению, но не отрыву дислокаций от примесей. В первой полосе деформация прекращается и переходит в соседнюю зону и т.д., пока полоса не распространится от одного конца образца до другого. Полосы Людерса хорошо видны на полированной до испытаний поверхности образца.

С помощью МИ датчика измерялось распределение магнитного потока на поверхности стальных образцов. Было установлено, что эта величина существенно выше в зоне деформации (полосе Людерса), чем в недеформированных участках. Сопоставление «магнитного» и «структурного» профилей образцов указывало на их несомненную корреляцию. Приводятся не только результаты двухмерного сканирования центрального участка 160 мм × 40 мм в плоскости призматического образца, но и профили сканирования вдоль длинной стороны образца, полученные при разных расстояниях (20, 30 и 50 мм) между МИ датчиком и поверхностью призмы. Хотя авторы работы [69] не ставили задачу получения трехмерных образов полей рассеяния деформированной пластины, представленный ими набор экспериментальных результатов с очевидностью указывал на пригодность МИ детекторов для создания чувствительных сканирующих МИ систем МНК. Максимальное расстояние, при котором детектирование устойчиво осуществлялось при наличии защитного покрытия, составляло 50 мм. Предлагается простая модель для расчета распределения плотности магнитного потока у поверхности образца. Предполагается, что магнитные полюсы соответствуют полосам Людерса, а экспериментально наблюдаемая структурными методами геометрия последних учитывается в расчете.

Возможность детектирования полей рассеяния, вызванных особенностями структуры, с помощью МИ датчика с чувствительным элементом в виде аморфной проволоки исследована в работе [22]. МНК распределительного клапана, находящегося в рабочем состоянии под давлением в условиях эксплуатации атомного реактора, показал, что МИ чувствительного элемента сильно зависит от микроструктуры материала клапана. Например, установлена возможность связи особенностей МИ откликов с размером зерна, морфологией карбидов, и другими структурными параметрами, влияющими на необратимые смещения границ магнитных доменов.



В работе [23] сообщается о сложной сканирующей системе, фактически МИ микроскопе, разработанном для диагностики геологических пород путем детектирования поверхностных полей рассеяния при комнатной температуре с субмиллиметровым разрешением. Инструмент состоит из 5 мм чувствительного элемента в виде аморфной проволоки диаметром 30 мкм. Расстояние между сканируемой поверхностью и чувствительным элементом не превышало 300 мкм и выбиралось с учетом факта, что пространственное разрешение определяется длиной чувствительного элемента и соотношением длины элемента к расстоянию точки поверхности тестирования. В разработанной системе удалось получить пространственное разрешение в 400 мкм при магнитном разрешении в 10 нТ. Были получены двумерные образы компоненты полей рассеяния, перпендикулярной плоскости сканирования для образца в виде призмы толщиной в 1 мм, изготовленного из метеоритной породы. Возникновение полей рассеяния объясняется остаточной намагниченностью магнитных вкраплений (например, FeNi) метеоритного вещества. Сканирующая система снабжена двухуровневой магнитной защитой в виде алюминиевого корпуса и фольги из высокопроницаемого тройного слоя  $\mu$ -металла (для снижения уровня магнитных шумов). Зона сканирования представляла собой квадрат  $32 \times 32$  мм при скорости сканирования 3 Гц. Полностью автоматизированная система управлялась с помощью персонального компьютера, снабженного адаптированным программным обеспечением.

Все магнитные образы, т.е. карты полей рассеяния, сопоставлялись с картами состава, полученными с помощью микроанализа путем EDS спектрометрии. Анализ показал, что не все субмиллиметровые металлические включения генерируют поля рассеяния. Однако, была получена хорошая корреляция между данными МИ и структурными исследованиями: те из металлических включений, которые по составу соответствовали материалам с высокой магнитной проницаемостью на самом деле приводили к возникновению полей рассеяния. Авторы работы [23] полагают, что их сканирующая система, основанная на коммерчески доступном МИ чувствительном элементе, является дешевым, легким в управлении и не требующим низких температур устройством для получения карт остаточных магнитных полей на поверхности, которая, хотя и проигрывает системам типа SQUID в разрешении и чувствительности, при определенных условиях вполне может считаться альтернативным вариантом.

Решению классической задачи МНК (детектированию трещины в высокопроницаемом магнитном материале) с помощью МИ датчика на основе аморфной проволоки  $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$  посвящена работа [24]. Для достижения достаточной чувствительности использовались относительно длинные проволоки около 10 см, которым придавали «U» форму для уменьшения линейного размера. Чувствительный МИ элемент располагался вертикально и перпендикулярно плоскости сканирования так, что зона изгиба проволоки находилась ближе всего к сканируемой поверхности образца. С- сердечник и магнитная катушка использовались для намагничивания испытуемого

призматического образца в плоскости образца. Для имитации полной трещины и полутрещины точно в центре испытуемой призмы использовались наборные образцы стандартной электротехнической стали Fe-3%Si толщиной в 0.35 мм. Таким образом, исследуемые дефекты представляли собой призматические полости заданных размеров.

Нормальная к плоскости поверхности образца стандартной электротехнической стали компонента магнитной индукции оценивается, принимая во внимание величину выходного сигнала МИ датчика при сканировании поверхности призмы в ряде точек. Направление сканирования – перпендикулярно трещине или полутрещине в плоскости стального образца. В случае полутрещины сканирование велось со стороны полутрещины. При смещении датчика из удаленной области к центру трещины шириной в 1.6 мм наблюдалось значительное снижение выходного напряжения, сопровождаемое последующим увеличением выходного напряжения после прохождения центра трещины. Хотя авторы не приводят данные о частотной зависимости МИ откликов для собственно МИ чувствительного элемента в однородном внешнем поле и при детектировании трещины/полутрещины, сообщается о существующей зависимости чувствительности при детектировании трещины от величины тока возбуждения МИ элемента. Было установлено, что частота в 5 МГц являлась оптимальной. При этой частоте различие между выходным сигналом бездефектной пластины и пластины с трещиной в положении над трещиной составляло примерно 25 мВ. Большая величина выходного сигнала МИ элемента объясняется отсутствием полей рассеяния дефекта, дополнительно нарушающих однородность магнитного поля, влияющего на величину МИ чувствительного элемента.

Другой прием для уменьшения линейного размера высокочувствительного МИ элемента в виде аморфной ленты описан в работе [25]. Быстрозакаленную ленту было предложено свернуть в виде торроида, тем самым, уменьшив линейный размер в несколько раз. В работе [26] особенности МНК с помощью свернутого в виде кольца МИ датчика анализируются с точки зрения возможности использования в медицине для поиска ферромагнитных инородных тел, внедренных в организм. Задача эта актуальна и ранее она была частично решена на основе использования детекторов типа SQUID. Поскольку наиболее часто встречающаяся на практике геометрия инородного тела – это игла (удлиненный цилиндр в модельном представлении), то именно возможности детектирования такого дефекта F. Rompreia с соавторами [26] исследовали и экспериментально, и в рамках простой модели однородного линейного распределения магнитных диполей. МИ элемент представлял собой две одинаковых аморфных ленты расположенных параллельно друг другу (для уменьшения влияния случайных полей) на небольшом расстоянии и свитых каждая по отдельности в однослойный торроид, диаметр которого составлял в разных исследованиях от 3 до 6 мм, оси торроидов совпадали. Чувствительный элемент представлял собой мостовую схему с электриче-

ской точки зрения. Выходной сигнал чувствительного элемента после усиления и фильтрации был пропорционален изменению величины внешнего магнитного поля.

Авторы исследовали полевые зависимости МИ элемента в частотном интервале от 400 кГц до 1 МГц, гистерезисные эффекты, устойчивость выходного сигнала по отношению к изменениям магнитного поля при приложении внешнего поля в плоскости торроидов и перпендикулярно ей, зависимость величины выходного сигнала от диаметра торроидов. Как и в работе [25] была установлена зависимость МИ отклика от диаметра торроида. Был найден оптимальный диаметр, который составлял [26] 7,6 см при перпендикулярном положении иглы и плоскости торроидов во время детектирования и 11,2 при их параллельном расположении. Приводятся модельные расчеты полей рассеяния, создаваемых 4,5 см иглой, расположенной на расстоянии 2 см от ближайшей поверхности МИ элемента и экспериментальные результаты двумерных измерений карты выходного напряжения МИ детектора, связанного с полями рассеяния ферромагнитной иглы. Полученная чувствительность МИ прототипа составляла 12 В/Э. Авторы приводят в сравнение чувствительности других типов магнитных датчиков, пригодных для решения подобных задач: 1 В/Э для датчика Холла и 5 В/Э для ФГ датчика [26].

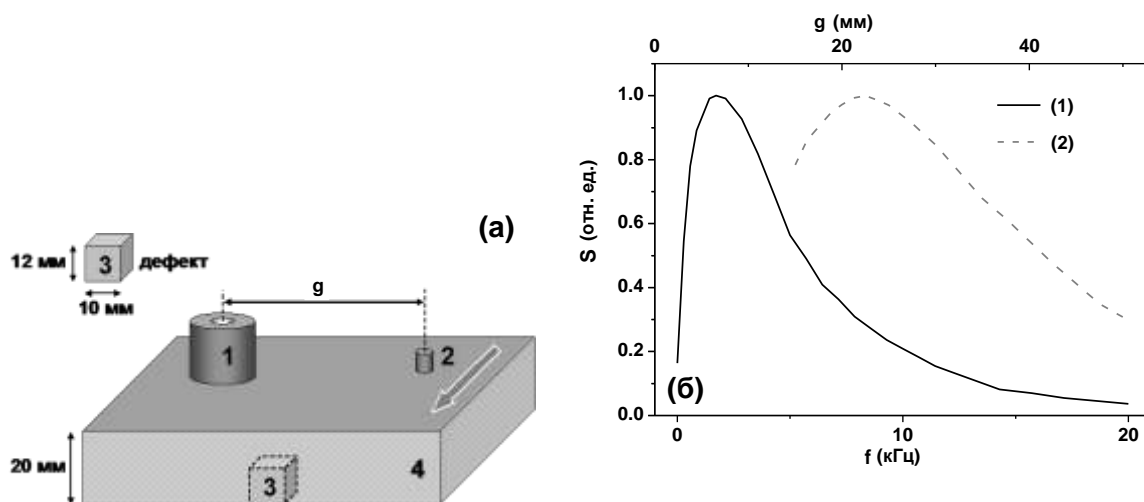


Рисунок 2.7. Общая схема детектирования и геометрия модельного дефекта в виде призмы (а): 1 – катушка возбуждения, 2 - ГМИ элемент, 3 – модельный дефект, 4 – лист нержавеющей стали. Серой стрелкой указано направление сканирования в плоскости листа. Результаты моделирования оптимальных условий с использованием программы CIVА (б): кривая 1 – изменение выходного сигнала ГМИ элемента в присутствии 10 мм дефекта при изменении частоты возбуждения, 2 - изменение выходного сигнала ГМИ элемента в присутствии 10 мм дефекта на частоте возбуждения 1,4 кГц при изменении расстояния между дефектом и элементом.

Известно, что датчики, использующие вихретоковый принцип детектирования, являются наиболее распространенными в неразрушающем контроле. Авторы работы [27] предложили новый тип вихретокового детектора на основе коммерческого ГМИ чувствительного элемента в виде аморфной проволоки и провели оценку результатов тестирования некоторых модельных дефектов

в листе нержавеющей стали 304L. ГМИ детектор состоял из возбуждающей катушки и принимающего ГМИ элемента (Рис. 2.7а). Первым этапом исследования была оптимизация таких функциональных параметров как рабочая частота  $f$  и расстояние  $g$  между катушкой возбуждения и ГМИ чувствительным элементом. Оптимизация проводилась с использованием известной программы CIVA. На Рисунке 2.7б приводятся результаты процедуры оптимизации для дефекта шириной в 10 мм, залегающего на глубине 8 мм: оптимальное расстояние составляло  $g = 24$  мм, а оптимальная частота  $f = 1,4$  кГц;  $s$  – величина выходного сигнала.

В работе [27] приводятся экспериментальные результаты тестирования набора модельных дефектов в виде призм, длина которых составляла 10 мм или 5 мм при толщине 0,4 мм, залегающих на расстояниях от 4 до 8 мм от поверхности плоской пластины параллельно друг другу. При скорости сканирования в 30 мм/с уровень детектируемых сигналов составлял примерно 100 нТ при отношении полезного сигнала к уровню шумов порядка 10 дБ. Данные результаты являются очень обнадеживающими, особенно если принять во внимание тот факт, что детектирование проводилось в слабоферромагнитной основе, характеризующейся высоким уровнем естественных шумов.

Другой тип МИ детектора, дифференциальный градиентный МИ датчик, был разработан М.Ока с соавторами [28], который также использовался для обнаружения дефектов на обратной стороне металлической 5 мм пластины. В данном случае детектирование было ориентировано на возможность обнаружения зон усталости или повышенных напряжений в аустенитной нержавеющей стали путем измерения остаточных локализованных магнитных полей. Была показана экспериментальная возможность детектирования модельного дефекта в описанных условиях.

Как уже упоминалось ранее, разработка высокочувствительного МИ элемента – это необходимое, но еще не достаточное условие успешного МНК детектирования. К дополнительным условиям следует отнести размер, энергопотребление и совместимость МИ элемента с коммерческой полупроводниковой электроникой, а также наличие совершенной адаптированной сканирующей системы, программного обеспечения для сбора, анализа и представления полученных результатов, и достаточно полного каталога образов дефектов различного типа для их идентификации. Примером такого комплексного подхода к решению задач МИ МНК детектирования служат работы групп проф. А.К. Арай и Т. Накай, в которых упор делается на разработку тонкопленочных ГМИ датчиков [29-30]. Приведенная в работе [29] полевая зависимость импеданса чувствительного МИ элемента представляет собой отклик типа «двойной пик» с максимумом  $Z(H)$  вблизи полей  $\pm 5$  Э и очень высокой чувствительностью импеданса около 30%/Э к внешнему магнитному полю в области полей  $2 < |H| < 3$  Э. Появление резкого скачка на импедансной кривой связывается с возникновением или исчезновением наклонных магнитных доменов. Измерение магнитного импе-

данса проводится с помощью сетевого анализатора HP4396B с использованием коэффициентов отражения по методике, очень похожей на ту, которая была описана выше.

Магнитное поле, в котором появляется скачкообразное изменение импеданса, является практически постоянным (среднее квадратичное отклонение порядка 0,01 Э) и содержит информацию о внешнем подмагничивающем поле, приложенном в плоскости пленки параллельно ее длинной стороне. Для получения чувствительности датчика магнитного поля порядка  $\text{нТ/Гц}^{1/2}$  использовалась дифференциальная схема (Рис. 2.8) с применением переменного подмагничивающего поля, частота которого находилась в кГц диапазоне. Дифференциальная схема применялась для того, чтобы превратить управляющую схему в цифровую логическую на основе использования импульсов, которые по времени совпадали со скачками импеданса. Использование переменного подмагничивающего поля приводило к повышению точности измерений, т.к. эта процедура фактически означала усреднение нескольких измерений. Безгистерезисный линейный отклик (с точностью порядка 0.5% в интервале  $\pm 1$  Э) пленочного детектора при разрешении в  $4,6 \times 10^{-3}$  Э был получен при использовании узкополосного фильтра на выходе с временной константой в 20 Гц. Полученные чувствительность и разрешение в использованном интервале полей позволили использовать CoNbZn пленочный элемент в сложном НМК устройстве.

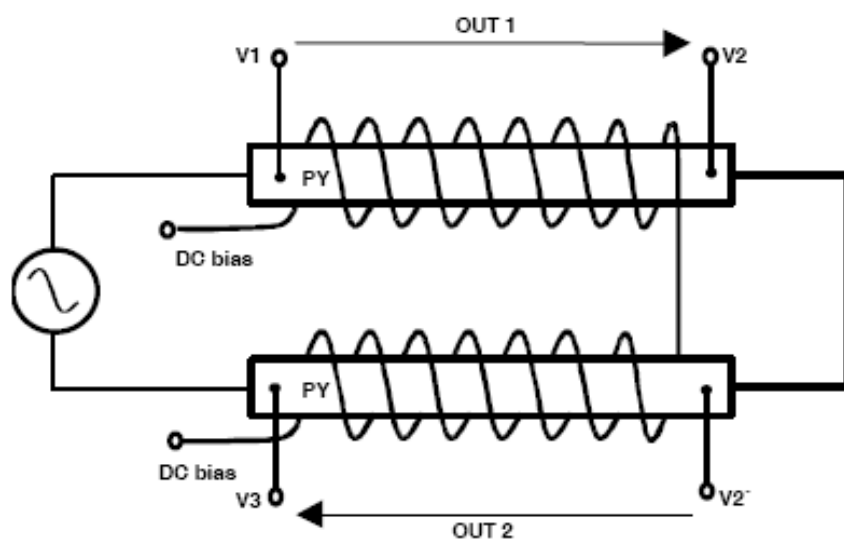


Рисунок 2.8. Схема ГМИ датчика.

Пример простейшего ГМИ магнетометра описан в работе [31]. Изменение импеданса на 50% в поле 0.5 мТесла наблюдалось при частоте 200 кГц. Магнетометр, в котором использовался подмагниченный датчик с 2 полосками 10 см длины характеризовался 10% линейностью в открытой схеме и 1% погрешностью, связанной с гистерезисом в интервале  $\pm 80$  микро Тесла. Образцы были приготовлены из пластины толщиной 0.06 мм в виде полосок ширины 3мм. После нарезки их отожгли во влажном водороде для улучшения магнитных свойств.  $Z(B)$  характеристики 20 см полос измеряли при частотах до 1 МГц с помощью LRC-meter HP 4285A. Довольно плоский мак-

симум чувствительности ГМИ (определенный здесь как изменение импеданса  $\Delta Z$  в сравнении с  $Z(B_{\max})$ ) был обнаружен в интервале частот 200-300 кГц. Зависимость чувствительности ГМИ от величины интенсивности тока возбуждения была слабой.

Локальные минимумы импеданса  $Z$  были обнаружены в нулевом магнитном поле, и они связаны с гистерезисными свойствами материала. Все характеристики измерялись для полного цикла перемагничивания, начиная с относительно высокого поля 3 мТесла. Для ГМИ датчика использовали 10 см полоски РУ 79М, параллельные друг другу, но в электрическую схему включенные антипараллельно. Через них пропускали синусоидальный ток 100 кГц/30 мА. Полоски подмагничивали противоположно направленными полями 0.25 мТесла для смещения рабочих точек линейных участков  $Z(B)$  кривых. Переменные напряжения, пропорциональные импедансу полос, измеряли SR 830 lock-in усилителем. Поскольку исходные  $Z(B)$  характеристики симметричны, отклики 2 ГМИ элементов являются взаимодополняющими. Дифференциальное падение напряжения показано на Рисунке 2.9. Отклик на магнитное поле линеен в интервале полей  $\pm 200$  мкТесла, а полученная чувствительность составляет 37 мВ на мТесла.

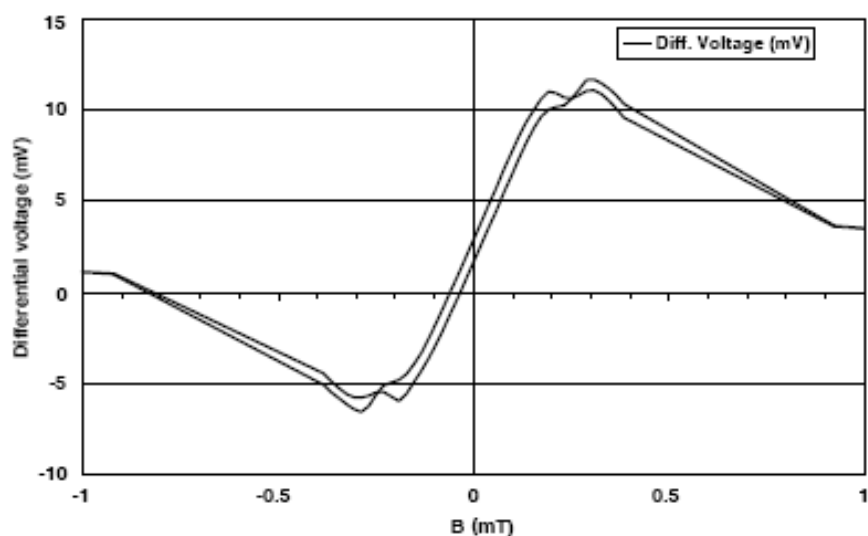


Рисунок 2.9. Дифференциальное выходное падение напряжения как функция магнитного поля.

Отклик датчика характеризуется гистерезисом около 30 мкТесла. Простейший магнитометр был создан на базе описанного датчика. Датчик питался током с прямоугольной формой волны. Возбуждающая схема состоит из 4 низкорезистивных HEXFET переключателей собранных в мостовую схему. Микроchip PIC16F84 использовался как микропроцессор для генерации 4 сигналов для возбуждения и контрольных сигналов для детектора типа детектор-включатель. Напряжения усиливались дифференциальными усилителями. Диаграмма-описание детектирующей схемы приведена на Рисунке 2.10.

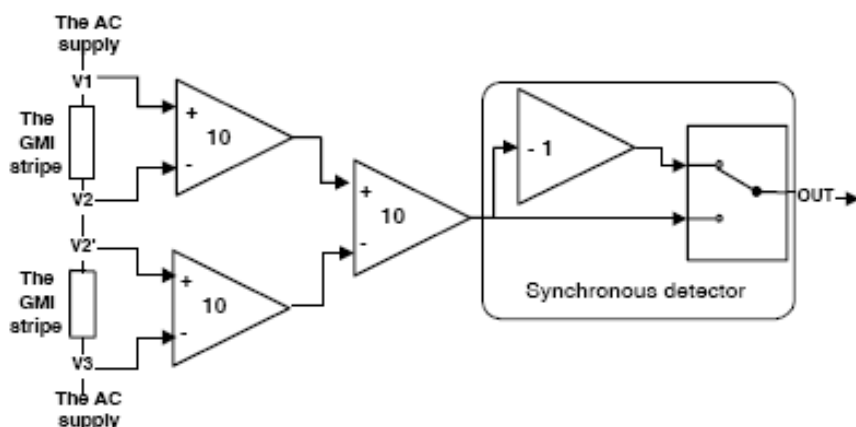


Рисунок 2.10. Принципиальная электрическая схема ГМИ магнетометра.

Рисунок 2.11 представляет характеристики магнетометра в открытой схеме: получена чувствительность 526 мВ/мТ и отклонение от линейности 9.5% в интервале  $\pm 80$  микро Тесла. Оптимизация схемы и подбор подмагничивающего поля привели к снижению гистерезиса ниже 800 нано Тесла в интервале  $\pm 80$  микро Тесла и 1.2 микро Тесла в интервале  $\pm 400$  микро Тесла. Разрешение магнетометра составляло 200 нано Тесла и стабильность нуля 1 микро Тесла. Гистерезис можно еще более понизить и стабильность offset увеличить, если использовать подмагничивающее поле с прямоугольной формой импульса вместо постоянного поля. Отклонение от линейности может быть уменьшено, если использовать компенсацию при обратной связи, последняя также приведет к расширению интервала.

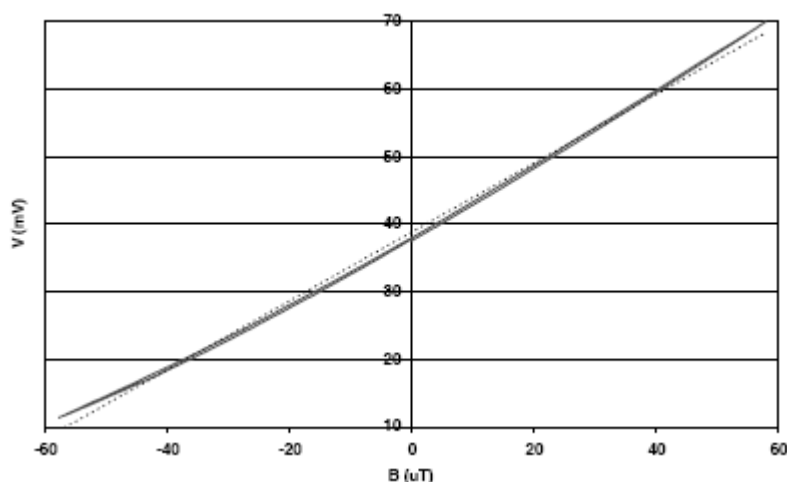


Рисунок 2.11. Характеристика ГМИ магнетометра.

Детектирование проезжающих транспортных средств с использованием дорожного маркера с встроенным пленочным МИ элементом и источником питания описывается в работе [32]. В последнее время при исследованиях, связанных с транспортными средствами, особое внимание стало уделяться интеллектуальным системам транспортировки (ITS). Программа «Автоматическая система скоростных магистралей (AHS)» отражает лучшее, что несут в себе многие ITS програм-

мы, в ее задачи входит полная автоматизация процесса управления на дороге с применением соответствующих спецсредств [33-34]. В этой системе магниты (называемые магнитными гвоздями) располагаются на поверхности дороги и высокочувствительные датчики магнитного поля устанавливаются под передним бампером. Автоматическое управление с боковым контролем транспортного средства, может быть достигнуто с помощью детектирования магнитного поля этих гвоздей при дальнейшем использовании дорожной управляющей системы, основанной на системе связи типа дорога-транспортное средство для того, чтобы предотвратить его отклонение от центра дороги.

В дополнение к изменениям транспортного средства, различные попытки создать дорожные устройства с «интеллектуальными» функциями (коммуникативность, чувствительность, точка отсчета) важны для создания ITS систем. Наиболее типичные решения – это использование оптических или ультразвуковых датчиков на краях дороги или ворот для детектирования проезжающих транспортных средств и для оценки состояния дорожного движения. Эти вопросы очень важны, как с точки зрения перегруженности движения, так и проблем безопасности.

Магнитные датчики многообещающи для детектирования транспортных средств, т.к. они менее чувствительны к влиянию окружающей среды (дождю, снегу, смогу), чем другие системы, такие как оптические, ультразвуковые или инфракрасные детекторы. Мы предлагаем технику детектирования транспортных средств с использованием коммерческих дорожных маркеров с встроенными датчиками магнитного поля, расположенными на поверхности дороги. Основной принцип такой техники основан на детектировании малых магнитных полей, которые присутствуют вокруг подмагниченных транспортных средств, когда они проходят над или вблизи дорожного маркера. МИ датчики характеризуются высокой чувствительностью и низким энергопотреблением [34-38], при сравнении с другими типами датчиков, например с флюксгейт-детекторами. Эта техника не требует использования специального оборудования – полюсов, ворот – и специальных сооружений необходимых для оптических, ультразвуковых или инфракрасного слежения, т.к. МИ датчик может быть встроен в коммерческий дорожный маркер. Поэтому его использование считается и простым, и дешевым. МИ оборудование проще установить, оно надежно, не подвержено влиянию окружающей среды, более дешево, чем техники, требующие установки индуктивных контуров, или пьезоэлектрических датчиков с проводами, т.к. дорожные маркеры более практичны в реальных дорожных условиях.

Уже сообщалось, что обнаружение транспортного средства с помощью датчика, имеющего МИ элемент в виде аморфной проволоки в экспериментальных условиях, приближенных к реальным условиям на дороге, оказалось более эффективным [39]. Однако, авторы работы [32] создали систему обнаружения транспортных средств, с использованием пленочного МИ элемента, которая превосходит систему на основе МИ элемента в виде аморфной проволоки будучи более дешевой,



т.к. пленочные элементы дешевы, технология их получения воспроизводима, высокопродуктивна, совместима с интегральными схемами на основе кремния.

На Рисунке 2.12 приведена фотография дорожного маркера на алюминиевой пластине. Дорожные маркеры (ДМ) характеризуются беспроводным управлением и возможностью сохранять информацию из-за наличия собственных источников питания. ДМ – это 30 см квадрат толщиной в 25 мм. Солнечные батареи закреплены на поверхности ДМ. ДМ включал: тонкопленочный МИ элемент, чувствительный к малым магнитным полям, аналоговую схему для управления МИ элементами и обработки полученных ими данных, цифровую схему, способную сохранять информацию и источник питания с вторичной батареей.

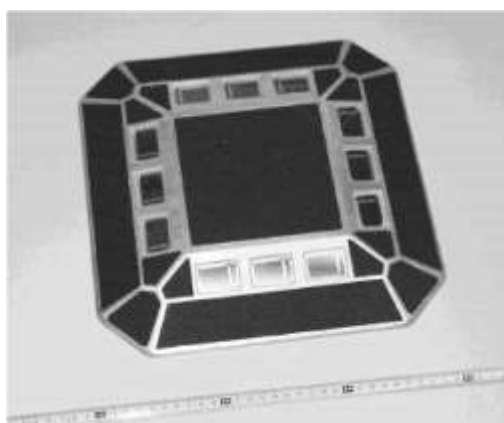


Рисунок 2.12. Дорожный маркер для детектирования проезжающих транспортных средств.

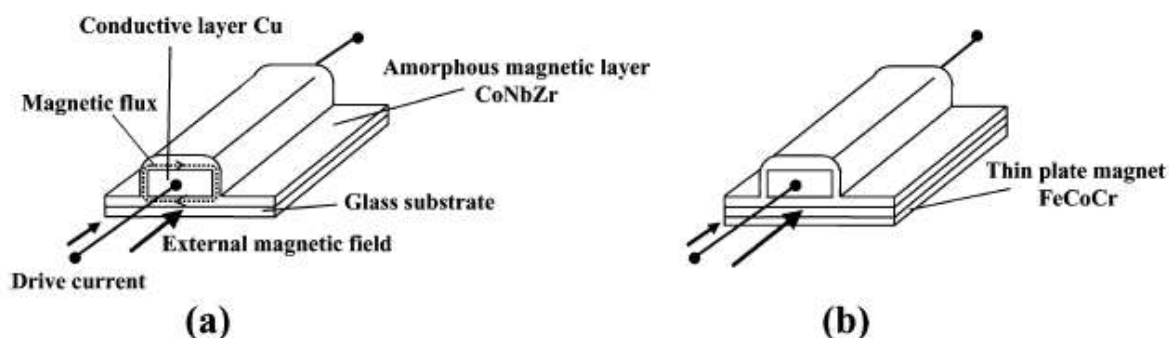


Рисунок 2.13. Тонкопленочный МИ элемент. а – МИ элемент без подмагничивания в-улучшенный вариант МИ элемента с тонкопленочным магнитом.

Рисунок 2.13а показывает принципиальную схему тонкопленочного МИ элемента. Он имеет многослойную структуру с проводящей центральной медной жилой (толщина 3 микрона), окруженной аморфными ферромагнитными CoNbZn пленками (толщина каждой 2 микрона). Поперечная магнитная анизотропия пленок CoNbZn была создана в процессе магнетронного распыления в постоянном магнитном поле. МИ элемент имел размер 5 x 5 мм и представлял собой меандр с 2 поворотами. МИ элемент прошел отжиг в магнитном поле. Величиной в 2 кГс (0.2 Тесла) при температуре 400° С в атмосфере аргона для увеличения устойчивости при комнатной температуре.

Импеданс МИ элемента сильно зависел от величины внешнего магнитного поля, приложенного в продольном направлении. Кривая была безгистерезисной. МИ характеристики хорошо объяснялись на основе изменения поперечной магнитной проницаемости магнитной тонкой пленки при использовании модели перемагничивания вращением. Важно сместить рабочую точку до оптимизированной величины поля, чтобы обеспечить хорошую температурную стабильность и линейность (Рис. 2.14). Поэтому тонкопленочный FeCoCr магнит прикрепили к обратной стороне МИ элемента, чтобы обеспечить 25 Э поле смещения. Толщина FeCoCr магнита составляла 50 микрон. Хорошая линейность наблюдается в интервале полей от + 0.7 до – 0.7 Эрстед при отсутствии гистерезиса. Даже в интервале температур от 0 до 75 °C импедансные характеристики изменялись более чем на 5 % FS (FS: 1.4 Э).

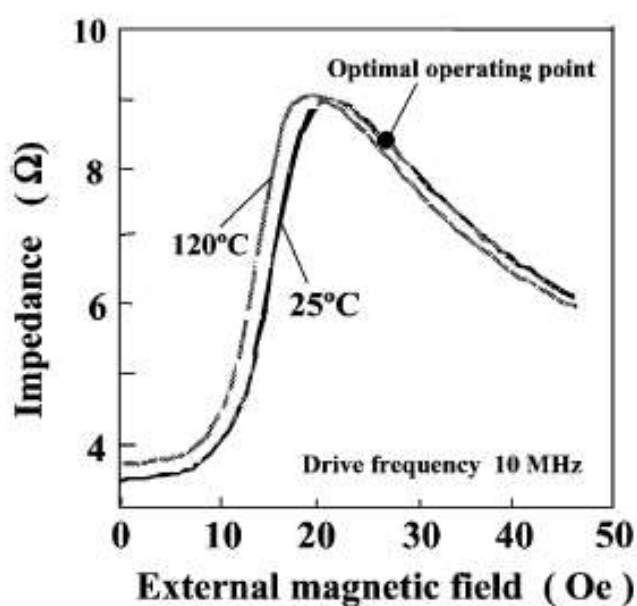


Рисунок 2.14. Импедансные характеристики основного МИ элемента во внешнем магнитном поле.

Аналоговая схема состояла из схемы управления/обработки данных и схемы контроля формы импульса для того, чтобы конвертировать полученный аналоговый сигнал в прямоугольный импульс с максимальной амплитудой 3 В. Импульсный ток использовался для питания МИ элемента. Уменьшение частоты пульса снижает потери энергии МИ элемента и схемы, но ухудшает соотношение полезный сигнал/шум. Поэтому, частота пульса была выбрана как 50 кГц, чтобы найти разумный компромисс. Потери мощности при этом составляли 40 мВатт.

Чувствительность МИ элемента сильно зависит от наклона импульса управляющего тока, а именно от основной частоты. Поэтому, форма (ширина пика, высота, наклон) импульсного тока сформированного импульсами от прямоугольного пульса осциллятора была оптимизирована так, чтобы включить частотную компоненту 10 МГц с помощью использования схемы, «заостряющей»

импульсный ток. Использование оптимизированного тока привело к высокой чувствительности импедансных характеристик МИ элемента.

Два МИ элемента использовали в полумостовой схеме (Рис. 2.15). Элементы подмагничивались тонкопленочными магнитами, создающими поля противоположной ориентации. Поэтому, изменения направлений в детектируемых сигналах были тоже противоположны. Выходной сигнал пика в каждом узле полумоста конвертировался в постоянное падение напряжения через схему, отвечающую за пик, с использованием диодов, узкополосных фильтров при дальнейшем усилении с помощью дифференциального усилителя. Диод Шотки характеристикой малого обратного падения напряжения использовался в схеме, отвечающей за форму пика. Эта схема имела следующие характеристики:

- форма импульсного тока была оптимизирована с помощью схемы контроля формы так, чтобы обеспечить максимальную чувствительность пленочного МИ элемента;
- два сигнала были на входе дифференциального усилителя после схемы управления пиком для того, чтобы уменьшить шум, создаваемый источником импульсного тока и температурное сползание характеристик диодов и сопротивлений, использованных в схеме.

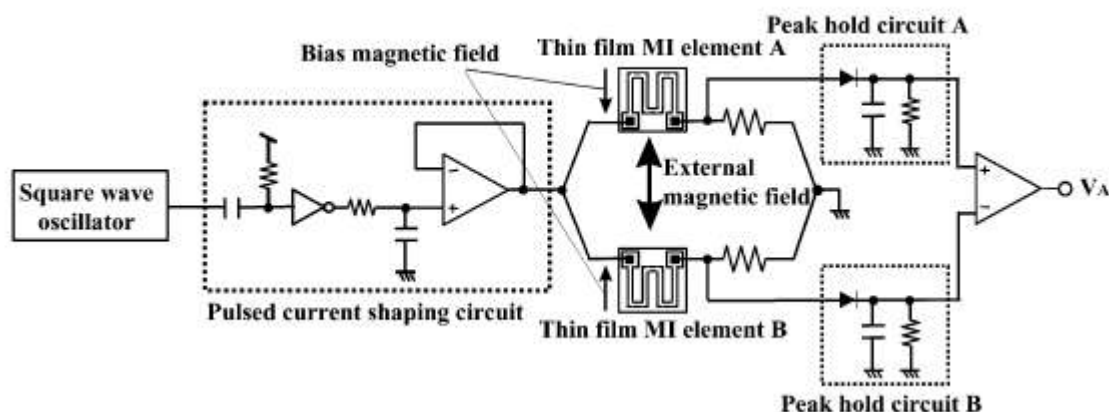


Рисунок 2.15. Схема управления/обработки данных для тонкопленочного МИ элемента.

Увеличение и проходящего напряжения, и тока стекания на выходе диода при изменении температуры в большой степени удалены в аналоговой схеме (Рис. 2.15). В результате изменение аналогового сигнала  $V_A$ , детектируемого в поле 0 Э было около 41 мЭ в интервале температур 0-50 °C и offset смещение для высоких температур было около 0.8 мЭ/градус. Влиянием изменения детектируемого аналогового сигнала с температурой можно пренебречь, т.к. величина его изменения была заметно меньше, чем изменения магнитного поля (0.1- 0.5 Э), вызванные транспортными средствами.

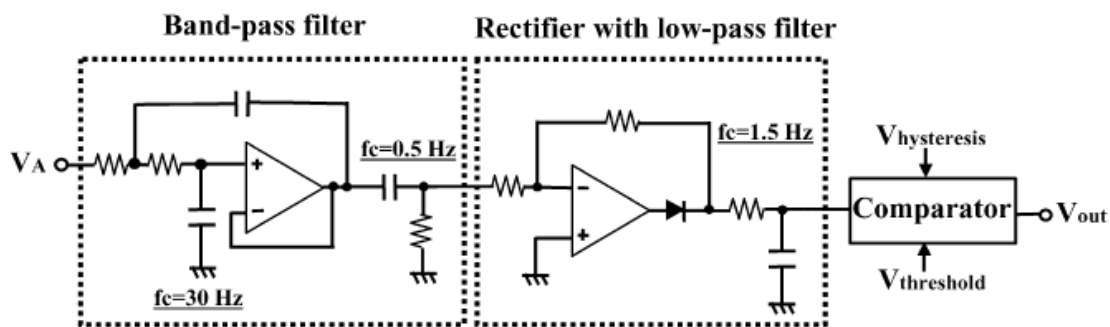


Рисунок 2.16. Схема контроля формы импульса интегрированная в ДМ.

Схема контроля формы импульса показана на Рисунке 2.16. Эта схема состоит из полосо-пропускающего фильтра, очистителя, совмещенного с низкочастотным фильтром и компаратором. Детектируемый аналоговый вольтамперный сигнал ( $V_A$ ) со сложным профилем был преобразован в сигнал с простым профилем с помощью из полосо-пропускающего фильтра и очистителя, совмещенного с низкочастотным фильтром так, что его можно было конвертировать в прямоугольный 0-3 В импульс (аналого-цифровое конвертирование) с помощью компаратора. Другими словами, эта схема играет роль интерфейса для последующей схемы хранения цифровой информации посредством конвертирования детектированного аналогового сигнала в цифровой сигнал. Была предпринята попытка снижения количества операционных усилителей, для уменьшения энергопотребления схемы.

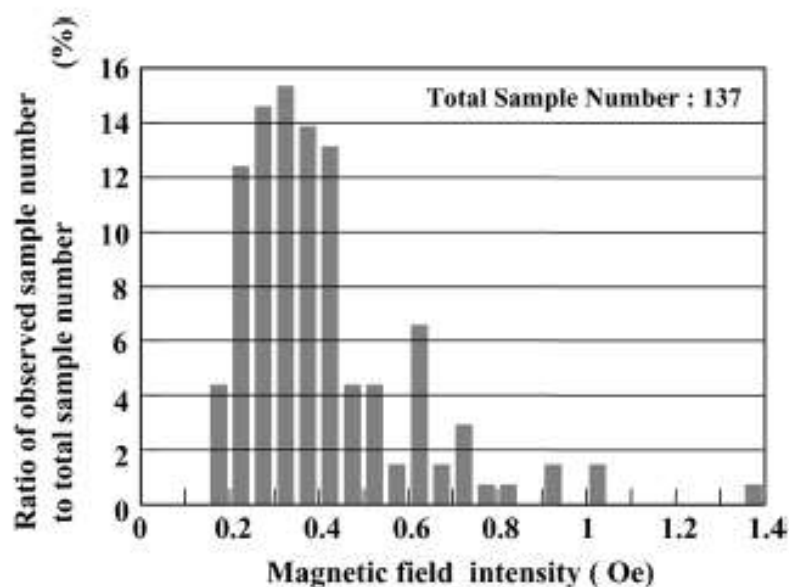


Рисунок 2.17. Связь между интенсивностью магнитного поля и отношением количества измеренных образцов к общему числу образцов.

Низкочастотные компоненты в детектируемом аналоговом сигнале были уничтожены с помощью полосо-пропускающего фильтра, чтобы снизить влияние компонент постоянного магнитного поля, таких как земное поле. С другой стороны, сочетание полосо-пропускающего и низко-

полосного фильтров в очистителе использовалось для сокращения высокочастотных компонент в детектируемом аналоговом сигнале. Характеристические частоты данных фильтров и пороговое напряжение компаратора должны быть заранее оптимально согласованы через данные измерений так, чтобы только один прямоугольный импульс мог быть получен для каждого транспортного средства. Диаграмма на Рисунке 2.17 показывает связь между интенсивностью магнитного поля и отношением количества измеренных образцов к общему числу образцов, включая разделение на типы транспортных средств. Из этих данных пороговое напряжение на компараторе для идентификации проходящих транспортных средств может быть определено заранее – падение напряжения, соответствующее магнитному полю интенсивностью около 0.1 Э.

Цифровая схема для хранения информации, интегрированная в ДМ, состоит из контрольной схемы, регистратора времени, счетчика прошедших транспортных средств, устройства отсчета времени и памяти (EEPROM). Схема работы такова. Сигнал  $V_{out}$  конвертируется в прямоугольный импульс и служит входным сигналом для счетчика. Далее, прямоугольные импульсы, которые соответствуют проходящим транспортным средствам, были сосчитаны для интервалов в 1 минуту и занесены в память. Данные о количестве сосчитанных машин «обнулялись» после каждого единичного подсчета. Цифровая запоминающая схема позволяла посчитать количество транспортных средств, прошедших за минуту и записать эти данные на EEPROM, где данные хранились 5 дней. В идеале хорошо было бы снабдить ДМ антенной и устройством для беспроводной передачи информации. К сожалению, в данном случае передающие устройства, включая антенны, не были опробованы, но существуют ограничения на реализацию варианта с передачей данных в ДМ с использованием тех же схем и антенны Electronic Toll Collection System (ETC).

Солнечная батарея была зафиксирована на поверхности ДМ, чтобы обеспечить независимое питание. Коммерческие батареи на основе монокристаллического кремния использовались при их эффективности в 15%. 12 ячеек 18 x 28 мм были соединены последовательно и обеспечивали выходное напряжение в 5.8 В и общий выходной ток 0.14 А. Вторичная NiCd батарея присоединялась параллельно с обратной стороны солнечной батареи и поддерживала напряжение в 3 В.

Основные измерения были сделаны в тех случаях, когда транспортные средства проезжали через и над ДМ. Детектированный аналоговый сигнал  $V_{as}$ , создаваемый транспортными средствами, проезжающими над ДМ показан на Рисунке 2.18. Каждое измерение проводилось при скоростях 10, 20, 30, 40 км/час соответственно. В этих экспериментах было показано, что при прохождении средства над маркером магнитное поле меняется в пределах от 0.1 до 0.5 Э, т.е. почти равном полю Земли. Вне зависимости от скорости все сигналы имели схожий вид, т.к. характеристики Ми датчика не зависят от скорости. Поскольку разные средства имеют различные магнитные компоненты, их сигналы являются уникальными. Тем не менее, аналоговые сигналы для большинства транспортных средств имели биполярный вид с резкими провалами (минимальные значения)

и пиками (максимумы). В общем виде, транспортные средства рассматривались как магнитные диполи и магнитное поле, создаваемое каждым из них на ДМ, может быть записано как функция вектора расстояния от средства до ДМ и вектора магнитного дипольного момента средства, как описано [32, 40]. Каждая детектированная дипольная волновая функция – это результат взаимодействия магнитного дипольного момента определенного линейно перемещающегося транспортного средства с магнитным полем у ДМ.

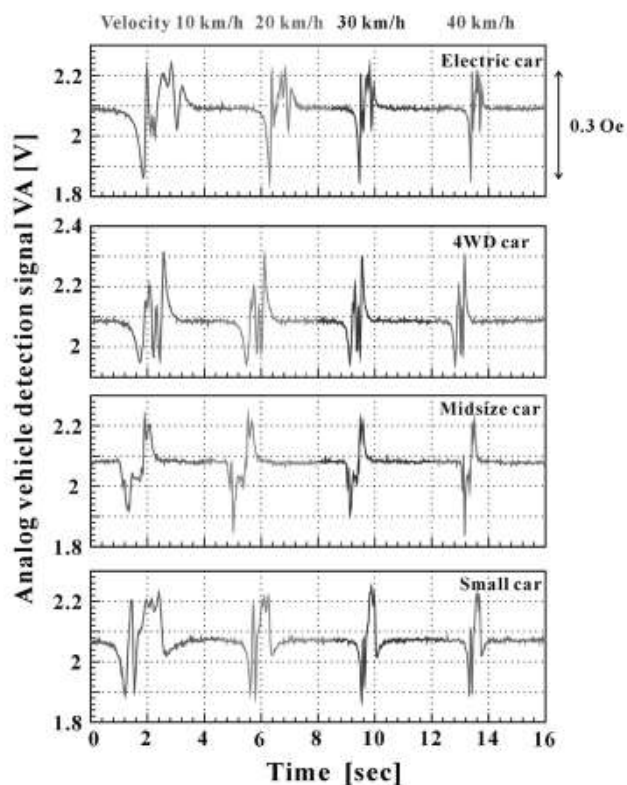


Рисунок 2.18. Детектированный аналоговый сигнал  $V_{as}$ , создаваемый транспортными средствами 4 различных типов при проезде над ДМ.

Аналоговый  $V_{As}$  сигнал созданный транспортным средством показан на Рисунке 2.19. Эти сигналы тоже имеют резкие очертания. Было установлено, что увеличение расстояния между ДМ и транспортным средством приводит к снижению амплитуды сигнала, но детектирование возможно даже на расстоянии в 1 метр, т.е. детектирование возможно кА при прохождении над, так и около ДМ. С другой стороны, из этих данных следует, что ТС движущиеся параллельно, могут вызывать помехи при детектировании. Но при прохождении на расстоянии 100 см от ДМ величина сигнала была гораздо ниже. Поэтому данную проблему можно решить оптимизируя пороговое значение детектирования.

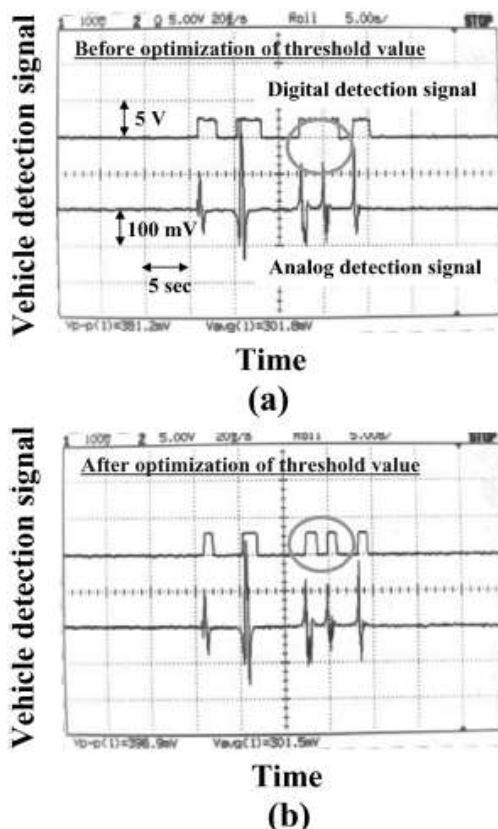


Рисунок 2.19. Детектированные аналоговый  $V_{as}$  и цифровой сигналы от проезжающих ТС: до оптимизации порогового напряжения (а) и после оптимизации порогового напряжения (б).

Тест проводили на дороге между 8:10 утра и 9:10 вечера для подсчета ТС, въезжающих на стоянку, с частной дороги вблизи лаборатории, т.к. на государственных дорогах в Японии есть ограничения на эксперименты. Хотя движение было менее напряженным, чем на государственных дорогах, результатам можно доверять. Дорога имела 2 полосы шириной 2 метра в противоположных направлениях. ДМ положили в центр одной из полос. ДМ определял число проходящих ТС в минуту и записывал данные в EEPROM, одновременно проводилась видеозапись, которая позднее использовалась для анализа. За 1 час было подсчитано 161 ТС с помощью ДМ и 165 с помощью видео, т.е. правильный подсчет составлял 97.6%. Одна из ошибок – 2 ТС, находящихся на расстоянии 1 м были сосчитаны как 1 ТС. Это произошло из-за того, что пороговое напряжение компаратора оказалось очень высоким, совмещение сигналов ухудшает качество детектирования. Накладка произошла из-за расстояния между ТС, а не интервала времени между событиями. Как показано на Рисунке 2.16, путем оптимизации порогового напряжения можно обеспечить детектирование ТС, находящихся на расстоянии 1 метра. В двух последних экспериментах было подтверждено, что 100% детектируемость может быть получена путем подбора оптимального порогового напряжения.

Таким образом, ДМ был создан для детектирования движущихся ТС. Он включает пленочный МИ элемент, состоящий из CoNbZn магнитных слоев и проводящего медного слоя, схемы для

управления/обработки данных и схемы для контроля формы сигнала, а также цифровой схемы для запоминания и хранения информации. МИ элемент характеризовался незначительной зависимостью от температуры с точностью около 5 % FS (FS: 1.4 Э) в интервале 0-75°C. ДМ с встроенным МИ датчиком питался от собственного источника, состоящего из солнечной и вторичной батарей, он эффективно регистрировал проезжающие ТС (с точностью 100%), которые создавали магнитные поля в интервале 0.1-0.5 Э. Система может быть полезна в условиях реального контроля дорожного движения.

Для совершенствования систем типа ДМ было предложено использовать беспроводной датчик магнитного поля, использующий поверхностные акустические волны [41]. Новый беспроводной запрашиваемый детектор магнитного поля можно создать, используя ГМИ датчик и поверхностные акустические волны (SAW). Основным элементом данных компонент датчика – SAW delay line – линия запаздывания, соединенная с антенной. Второй вход играет роль настраиваемого отражателя для SAW. Степень его акустического отражения зависит от электрического окончания. Если использовать последовательно подсоединенную резонансную схему с ГМИ устройством, изменение импеданса ГМИ элемента из-за изменения магнитного поля, то можно получить достаточный эффект для радиосчитывания. Датчик играет роль пассивного элемента без источника питания или полупроводниковых элементов и может быть использован в очень жестких условиях окружающей среды с высоким уровнем загрязнения пылью, высокой температурой (до сотен градусов Цельсия), интерференциями, вызванными присутствием электромагнитных полей, механическими нагрузками, которые приводят к разрушению датчиков других типов.

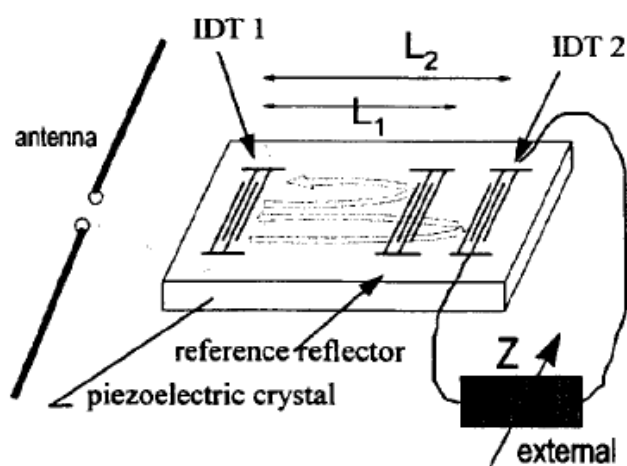


Рисунок 2.20. Описание пассивного SAW устройства, связанного с внешним датчиком «классического» типа.

Новый подход – использование линий запаздывания с 2 входами (Рис. 2.20). Один вход – внешний цифровой преобразователь (IDT1) - соединен с антенной, а другой (IDT2) нагружается активной или пассивной схемой. IDT - это устройство с 3 входами и одним электрическим входом с падением напряжения  $u$  и током  $I$ ; 2 акустических порта с получаемыми волнами  $a1$   $a2$  и излуча-



емыми b1 b2. Акустическое отражение P11 IDT 2 как функция импеданса  $Z_{load}$  у электрического входа связаны уравнением (2.1) в известном формализме Р-матриц [42-43].

P11sc – акустическое отражение. Отраженный SAW b1 создает электрический сигнал на IDT 1, передаваемый в радиозапрашивающую систему. Отклик датчика (соответствующая часть) зависит от его амплитуды и фазы. На Рисунке 2.21 полярная диаграмма коэффициента комплексного акустического отражения показана для резистивной, индуктивной и емкостной нагрузок. Теоретические данные сравниваются с экспериментом, демонстрируя хорошее согласие.

SAW транспондеры были разработаны с целью использования в качестве надежных пассивных беспроводных запрашиваемых детекторов, которые работают без источника питания при практически неограниченном времени службы устройства. Комбинация ГМИ проволоки как внешнего датчика и транспондера дает прекрасный результат для детектирования магнитных полей. Из-за их устойчивости к условиям работы в жестких условиях они могут использоваться при отслеживании состояния шин транспортных средств, чтобы измерять особенности профиля и температуру. Схема устройства многообещающа, в данное время ведутся исследования о возможности использования пассивного радиодатчика для измерения тока в высоковольтных линиях.

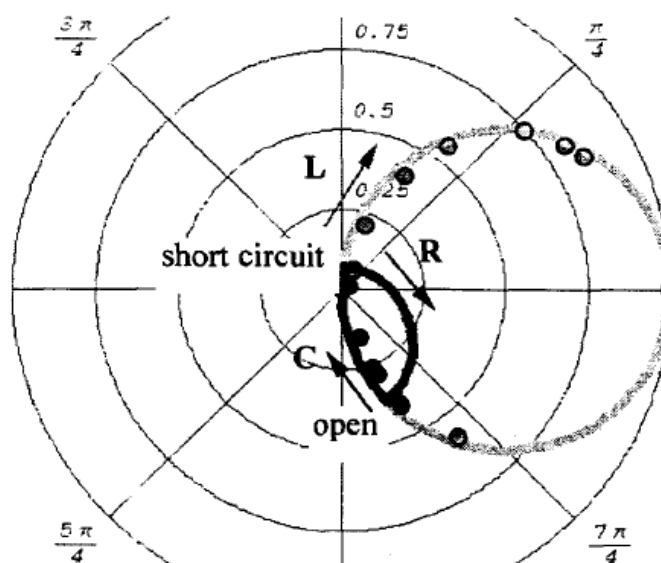


Рисунок 2.21. Полярная диаграмма коэффициента акустического отражения P11 для внешних нагрузок – сравнение теории и экспериментальных результатов.

Как видно из набора типичных примеров МИ детектирования, все характерные геометрии МИ элементов (аморфная проволока или U-образный элемент на основе аморфной проволоки, аморфная лента в виде плоского элемента или тороида, многослойная пленочная МИ структура) были успешно опробованы в ряде специализированных детекторов магнитного поля. Полученные разрешение и чувствительность к внешнему магнитному полю в сочетании с температурной стабильностью и удобным интервалом полей детектирования в ряде случаев превышали характеристики детекторов других типов. Возможность использования/относительно простой адаптации

стандартных сканирующих систем и компьютерных программ, разработанных для детектирования с помощью датчиков магнитного поля других типов, безусловно, играет свою положительную роль. Однако, следует специально уточнить, что в МИ детектировании сделаны лишь первые шаги, показана потенциальная возможность его использования. Особого внимания требует моделирование, а именно существует необходимость создания особых моделей, которые описывали бы поведение динамической магнитной проницаемости.

В настоящем обзоре были даны основные определения, проанализированы и обобщены экспериментальные данные и модельные представления о физических процессах в миниатюрных детекторах на основе магнитоимпедансного эффекта в режимах, адаптированных для магнитных систем разного типа. Кратко описаны принципы измерения высокочастотного импеданса и магнитоимпедансного эффекта в электронных схемах, включающих чувствительный элемент детектора малых магнитных полей. Систематизированы данные об имеющихся устройствах контроля на основе магнитоимпедансного эффекта и приведены примеры типичных подходов.

### **2.3. Разработка технологического процесса получения сенсоров магнитного поля на основе метода фотолитографии**

Метод фотолитографии является наиболее распространённым и эффективным способом получения изделий микроэлектроники. Это в полной мере применимо к магниточувствительным элементам, являющимся предметом разработки по данному проекту. Исходные параметры плёночных сред, эксплуатирующих эффекты анизотропии магнитосопротивления и гигантского магнитного импеданса, а также топология соответствующих сенсоров существенно различны. Это в первую очередь относится к толщине плёнок  $L$  и характерной ширине формируемых плёночных элементов  $w$ . В случае АМС-сенсоров  $L \sim 100$  нм и  $w \sim 15$  мкм, для ГМИ-сенсоров  $L \sim 1000$  нм и  $w \sim 0,5$  мм. Следствием этого является различия в методике изготовления фотошаблонов и продолжительности операций фотолитографии. Однако перечень операций и их последовательность в обоих случаях одинаковы.

Ниже дано описание технологического процесса изготовления магниточувствительных сенсоров, который был реализован в производственных условиях на предприятии ФГУП «НПО автоматики» (г.Екатеринбург) при непосредственном участии исполнителей данного проекта.

#### **2.3.1. Содержание технологического процесса изготовления сенсоров магнитного поля**

Настоящий технологический процесс распространяется на изготовление магниточувствительных элементов. Он включает в себя следующие операции:

- 1) обработка пластины ультразвуком в среде изопропилового спирта;
- 2) нанесение фоторезиста;
- 3) термообработка фоторезиста;

- 4) совмещение и экспонирование фоторезиста;
- 5) проявление фоторезистивной маски;
- 6) удаление фоторезиста в органическом растворителе;
- 7) химическое травление тонких пленок Al;
- 8) ионное травление магниточувствительного слоя;
- 9) ионно-химическое травление двуокиси кремния;
- 10) напыление слоев Cr/Cu/Cr;
- 11) напыление слоя SiO<sub>2</sub>;
- 12) напыление слоя Al.

### **2.3.2. Требования к технологическому процессу**

1. Изготовление партии пластин с магниточувствительными элементами должно производиться с сопроводительной документацией. Партией пластин следует считать пластины одного напыления. Допускается использовать сопроводительную документацию произвольной формы.

2. Пластину-спутник следует вводить в партию при нанесении слоев Cr/Cu/Cr, SiO<sub>2</sub>, Al на пластины. В качестве спутника использовать кремниевую пластину диаметром 76 мм.

3. Перед формированием партии и между операциями пластины следует хранить во влагозащитном шкафу ШВ-2 в атмосфере азота или в эксикаторе с силикагелем.

4. Работы с пластинами, оснасткой следует проводить в перчатках, отмытых от талька в деионизованной воде и высушенных, а затем протертых салфеткой смоченной спиртом.

5. При выполнении технологических операций с применением бязи следует использовать салфетки размерами не более 100x100 мм.

6. Салфетки следует хранить в полиэтиленовом пакете, предварительно протертом спиртом или в эксикаторе с силикагелем.

7. Перед проведением операций пинцеты и держатели должны быть протерты бязевой салфеткой, смоченной спиртом.

8. Пластины следует брать пинцетом на расстоянии не далее 5 мм от края, или за нерабочее поле пластины. Допускается брать пластины за торцы руками.

9. Проверку химреактивов и материалов проводить по сроку годности, целостности упаковки и наличию сопроводительной документации (сертификата или этикетки).

10. Межоперационное перемещение пластин следует выполнять в технологической таре.

11. Измерение толщины нанесенного слоя следует проводить на пластине-спутнике.

12. Пластины спутники с замеренными параметрами должны храниться на участке напыления до окончания изготовления партии пластин в отдельной маркированной таре. Все замеренные на спутниках параметры должны быть внесены в сопроводительную документацию.

13. Характеристики нанесенных слоев должны соответствовать требованиям КД.

### 2.3.3. Маршрутная карта технологического процесса

Технологический процесс должен производиться в соответствии с маршрутной картой, представленной в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Маршрутная карта технологического процесса.

Маршрутная карта		Изготовление магниточувствительных элементов	
№	Наименование операции	Оборудование и приспособление	Примечание
005	Обработка пластины в изопропиловом спирте с ультразвуком	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212 ультразвук. отмывки ЩЦМЗ.240.216.	
010	Нанесение фоторезиста	агрегат нанесения фоторезиста 08ФН-75/2-002	
015	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	сушка
020	Совмещение и экспонирование фоторезиста	Установка ЭМ-576	
025	Проявление фоторезиста	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212	
030	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	дублирование
035	Ионное травление магниточувствительного слоя	устройство травления УТП.ПД-150-0.14	
040	Удаление фоторезиста в органическом растворителе	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212	
045	Обработка пластины в изопропиловом спирте с ультразвуком	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212 , ультразвук. отмывки ЩЦМЗ.240.216.	
050	Нанесение фоторезиста	агрегат нанесения фоторезиста 08ФН-75/2-002	
055	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	сушка
060	Совмещение и экспонирование фоторезиста	Установка ЭМ-576	
065	Проявление фоторезиста	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.216	
070	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	дублирование
075	Напыление слоев Cr/Cu/Cr	установка УРМЗ.279.050	
080	Удаление фоторезиста в органическом растворителе	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212	
085	Обработка пластины в изопропиловом спирте с ультразвуком	Установки хим. обраб-и ЩЦМЗ.240.212, ультразвук. отмывки ЩЦМЗ.240.216.	Ультразвук по необходимости
090	Напыление слоя SiO <sub>2</sub>	установка УРМЗ.279.050	
095	Обработка пластины в изопропиловом спирте с ультразвуком	Установки хим. обраб-и ЩЦМЗ.240.212, ультразвук. отмывки ЩЦМЗ.240.216.	
100	Нанесение фоторезиста	агрегат нанесения фото-резиста 08ФН-75/2-002	

105	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	сушка
110	Совмещение и экспонирование фоторезиста	Установка ЭМ-576	
115	Проявление фоторезиста	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.216	
120	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	дублирование
125	Ионно-химическое травление двуокиси кремния	устройство травления УТП.ПД-150-0.14	
130	Удаление фоторезиста в органическом растворителе	Установки хим. обработки ЩУМЗ.240.212	
135	Обработка пластины в изопропиловом спирте с ультразвуком	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212 , ультразвук. отмывки ЩЦМЗ.240.216.	
140	Напыление слоя Al	установка УРМЗ.279.050	
145	Обработка пластины в изопропиловом спирте с ультразвуком	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212, ультразвук. отмывки ЩЦМЗ.240.216.	Ультразвук по необходимости
150	Нанесение фоторезиста	агрегат нанесения фоторезиста 08ФН-75/2-002	
155	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	сушка
160	Совмещение и экспонирование фоторезиста	Установка ЭМ-576	
165	Проявление фоторезиста	Установки хим. обработки ЩЦМЗ.240.212	
170	Термообработка фоторезиста	СНОЛ 3,5*3,5*3,5/3 РИФ-101	дублирование
175	Химическое травление тонких пленок	Установки хим. обработки ЩУМЗ.240.212	
180	Удаление фоторезиста в органическом растворителе	Установки хим. обработки ЩУМЗ.240.212	

## 2.4. Результаты испытаний опытных образцов магниторезистивных сенсоров с внутренним магнитным смещением

Известно, что внутреннее магнитное смещение или иными словами однонаправленная анизотропия может реализовываться в магнитомягком слое двухслойной плёночной структуры, связанном обменным взаимодействием с прилегающим антиферромагнитным или магнитотвёрдым слоями [44]. Именно на последний вариант среды ориентирована данная работа. При этом в качестве материалов магнитомягкого и магнитотвёрдого слоёв были выбраны соответственно пермаллой – Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub>, имеющий относительно высокую анизотропию магнитосопротивления, и ферри-магнитная система Tb-Co, которая в тонкоплёночном аморфном состоянии обнаруживает достаточно высокую коэрцитивную силу. Образцы для исследований были получены методом ионного распыления сплавной мишени Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub> и мозаичной мишени Tb-Co. В последнем случае изменение соотношения площадей Tb и Co давало возможность варьирования химического состава соот-

ветствующих плёнок. Подложками служили стёкла «Corning». Формирование плёнок проходило в присутствии однородного магнитного поля напряжённостью 150 Э. Оно было ориентировано параллельно плоскости подложек и задавало ось магнитного смещения (ОМС). Для предотвращения окисления магнитной плёночной структуры на её поверхность, а в ряде случаев и на поверхность подложки наносились слои Ti. Измерения магнитных свойств плёнок выполнены на вибромагнитометре и SQUID-магнитометре, магнитосопротивления – четырёхзондовым методом в катушках Гельмгольца.

Предварительные исследования показали, что плёнки  $Tb_xCo_{100-x}$  в широкой области составов ( $x = 10 \div 40$ ) рентгеноаморфны, а их спонтанная намагниченность достаточно хорошо описывается в модели сперримангнетизма [45]. Данная модель предполагает коллинеарное магнитное упорядочение в подсистеме Co и веероподобную магнитную структуру в подсистеме Tb, результирующая намагниченность которой антипараллельна намагниченности кобальтовой составляющей. Такая структура во многих отношениях ведёт себя как ферримангнитная, и при  $x \approx 22$  вблизи комнатной температуры для неё свойственна магнитная компенсация, характеризующаяся практически нулевой спонтанной намагниченностью. Это задаёт немонотонный характер зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  от содержания Tb, показанной на Рисунке 2.22.

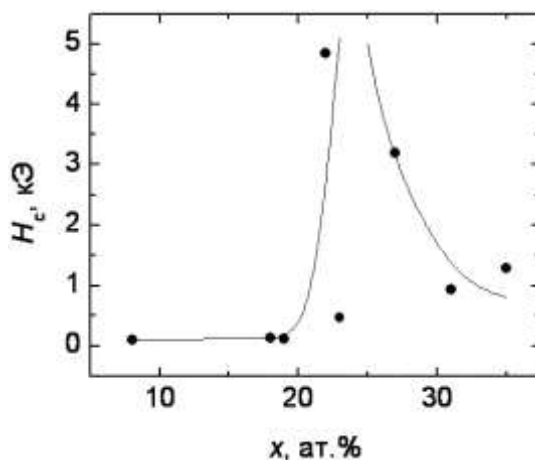


Рисунок 2.22. Зависимость коэрцитивной силы плёнок  $Tb_xCo_{100-x}$  от состава.

При построении зависимости  $H_c(x)$  элементный состав плёнок определён методом химического анализа с погрешностью 0,5 ат.%, значения  $H_c$  найдены из петель гистерезиса, измеренных на образцах толщиной 100 нм вдоль ОМС. Из Рисунка 2.22 видно, что около компенсационного состава имеет место максимум  $H_c$ , и в интервале  $22 < x < 27$  значения коэрцитивной силы, как правило, превышают 3 кЭ. По критерию магнитной твёрдости эта область составов является предпочтительной для практического использования. Однако ей присущи и некоторые негативные особенности магнитных свойств, к числу которых относятся резкая температурная нестабильность коэрцитивной силы и вероятность образования в плёнках так называемой перпендикулярной магнитной анизотропии [46]. Последняя затрудняет создание однонаправленной анизотропии в прилега-

ющих слоях и повышает их магнитный гистерезис. Поэтому для решения поставленной в работе задачи наиболее подходящими были определены плёнки с содержанием Tb от 30 до 35 ат.%. Они отличаются несколько меньшим уровнем магнитного гистерезиса, но и большей стабильностью магнитных свойств.

На Рисунках 2.23 и 2.24 показаны петли гистерезиса  $j(H)$  плёночной структуры  $\text{SiO}_2/\text{Ti}(50)/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}(100)/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(40)/\text{Ti}(50)$ . Здесь и далее косые линии символизируют деление плёнки на слои, цифры в скобках обозначают толщину слоёв в нанометрах. Зависимости  $j(H)$  измерены в плоскости плёнки вдоль и перпендикулярно ОМС при разной амплитуде магнитного поля. Приведённая намагниченность  $j$  получена путём нормирования текущих значений намагниченности  $M(H)$  на максимальную величину намагниченности в каждом эксперименте.

Ступенчатый вид петли на Рисунке 2.23а указывает на послойное перемагничивание образца. Скачки намагниченности в области малых полей соответствуют перемагничиванию слоя пермаллоя, а при  $|H| \sim 1$  кЭ – перемагничиванию аморфного слоя. «Перехлест» ветвей петли гистерезиса в центральной части указывает на превышение магнитного момента магнитомягкого слоя над магнитным моментом магнитотвёрдого слоя, но главное – на «отрицательную» связь между магнитными слоями. Последнее означает, что в отсутствии внешнего магнитного поля равновесной является антипараллельная ориентация магнитных моментов слоёв. Она возникает благодаря обменному взаимодействию ферромагнитного слоя пермаллоя с аморфным ферримагнитным слоем, в котором превалирует намагниченность тербиевой подсистемы.

В итоге слой пермаллоя приобретает магнитное смещение. Это, в частности, демонстрирует Рисунок 2.24а, на котором показана частная петля гистерезиса, измеренная на данном образце в максимальном поле меньшем коэрцитивной силы магнитотвёрдого слоя. Как видно, имеет место сдвиг петли по оси полей на величину поля смещения  $H_e$ , которое достигает 200 Ое.

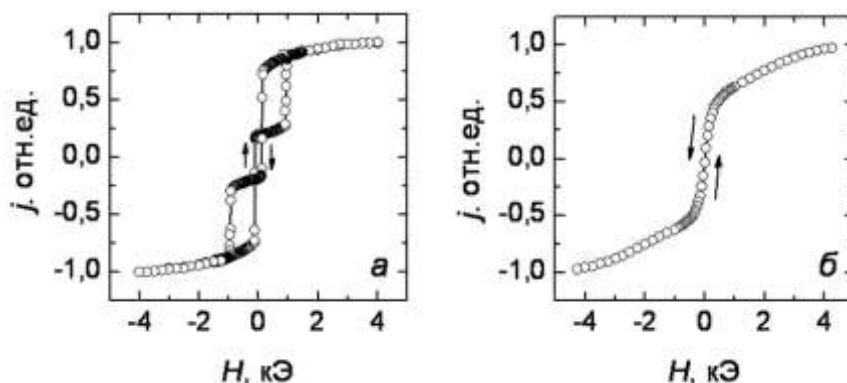


Рисунок 2.23. Петли гистерезиса плёнки  $\text{SiO}_2/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}(100)/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(40)/\text{Ti}(50)$ , измеренные в плоскости образца вдоль (а) и перпендикулярно (б) ОЛН в максимальном поле  $H_m = 4$  кОе.

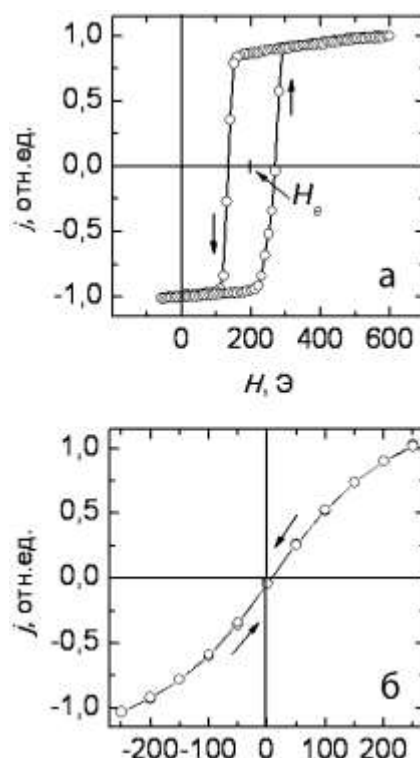


Рисунок 2.24. Петли гистерезиса плёнки  $\text{SiO}_2/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}(100)/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(40)/\text{Ti}(50)$ , измеренные в плоскости образца вдоль (а) и перпендикулярно (б) ОЛН. в максимальном поле  $H_m < 600$  Ое.

Магнитное смещение является важным, но не единственным условием того, чтобы магниторезистивный отклик среды мог формироваться на основе обратимого вращения намагниченности, то есть с минимальным гистерезисом. Существенное значение имеет наличие в материале устойчивой одноосной магнитной анизотропии. На Рисунке 2.23б показана петля гистерезиса, измеренная в плоскости исследуемого образца перпендикулярно ОМС. Её безгистерезисный характер можно рассматривать как указание на то, что ОМС для данного объекта фактически является осью лёгкого намагничивания (ОЛН). Тем не менее, процесс намагничивания перпендикулярно ОЛН, иллюстрируемый Рисунком 2.23б, имеет несколько необычный двухстадийный характер. В этом проявляется специфика двухслойной обменносвязанной структуры. В области относительно малых полей намагничивание происходит в основном за счёт поворота магнитного момента слоя пермаллоя. Соответствующее поле анизотропии составляет около 200 Э. Оно практически целиком обеспечивается обменной межслойной связью, поскольку собственная наведённая анизотропия для плёнок пермаллоя низка (типичные значения поля анизотропии  $3 \div 5$  Э). Намагничивание в более сильном поле обусловлено поворотом магнитного момента аморфного слоя. При этом поле анизотропии достигает 4 кЭ. Отсюда можно заключить, что магнитная анизотропия плёночной системы в целом задаётся одноосной магнитной анизотропией аморфного слоя. Она формируется на стадии получения плёнок и, вероятно, имеет магнитоупругую природу [45]. В поле меньшей амплитуды (Рис. 2.24б) петля гистерезиса становится похожа на обычную зависимость  $j(H)$ , наблю-



дающуюся при намагничивании одноосных магнетиков вдоль оси трудного намагничивания. При этом магнитный гистерезис практически не выявляется.

В целом представленные результаты показывают, что по магнитным свойствам двухслойные плёнки на основе аморфной системы Tb-Co и пермаллоя обладают потенциалом обсуждаемого практического применения. Магнитные слои имеют большое различие в коэрцитивной силе, сильную межслойную связь и одноосную магнитную анизотропию, обуславливающие эффективное магнитное смещение и низкий магнитный гистерезис слоя пермаллоя. Однако магниторезистивные характеристики рассмотренной плёночной структуры оказались низкими. В частности, эффект анизотропии магнитосопротивления в магнитном поле до 100 Э составил менее 0,2 %. Главные причины этого состоят в нанокристаллической структуре пермаллоя, которая реализуется при получении плёнок методом ионного распыления и блокирует магниторезистивный эффект [47], излишне сильном магнитном смещении и шунтирующем действии слоёв Tb-Co и Ti.

Эффективным способом повышения анизотропии магнитосопротивления поликристаллических сплавов является термообработка [47]. Однако в рассматриваемом случае проводить отжиг полностью сформированной плёночной структуры не рационально, в частности, из-за вероятной кристаллизации и радикального изменения магнитных свойств аморфного слоя. Для создания возможности селективного отжига слоя пермаллоя в ходе работы варьировался порядок осаждения магнитных слоёв. Эксперимент показал, что магнитные свойства плёночной структуры при этом практически не изменяются. В итоге была принята следующая последовательность технологических операций. Непосредственно на подложку наносился слой пермаллоя, выполнялся его вакуумный отжиг в течение 1 часа, затем осаждались аморфный слой и защитное покрытие Ti. Кроме того, были уменьшены толщины слоёв Tb-Co и Ti.

На Рисунке 2.25 показаны петли гистерезиса и магниторезистивные петли плёночной структуры  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(40)/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}(50)/\text{Ti}(10)$ , в которой слой пермаллоя отожжён при температуре 350 °C. Измерения выполнены при амплитуде поля меньшей коэрцитивной силы магнитотвёрдого слоя, что позволяет относить их результаты к слою пермаллоя.

Петли гистерезиса вдоль и перпендикулярно ОМС (Рис. 2.25а), как и в случае, рассмотренном выше, демонстрируют наличие в данном образце магнитного смещения и одноосной магнитной анизотропии. Изменения, и достаточно сильные, обнаружились в количественных параметрах процесса намагничивания вдоль ОЛН: поле смещения и коэрцитивная сила уменьшились с 200 до 60 Э и с 60 до 0,2 Э соответственно. Наблюдающееся уменьшение величины  $H_c$  может быть связано с модификацией поверхности слоя пермаллоя при отжиге, например, из-за адсорбирования на ней остаточных газов. В свою очередь ослабление межслойного взаимодействия может быть причиной уменьшения коэрцитивной силы из-за исключения из процесса перемагничивания элементов межслойного интерфейса, которые, вероятно, имеют повышенный магнитный гистерезис.

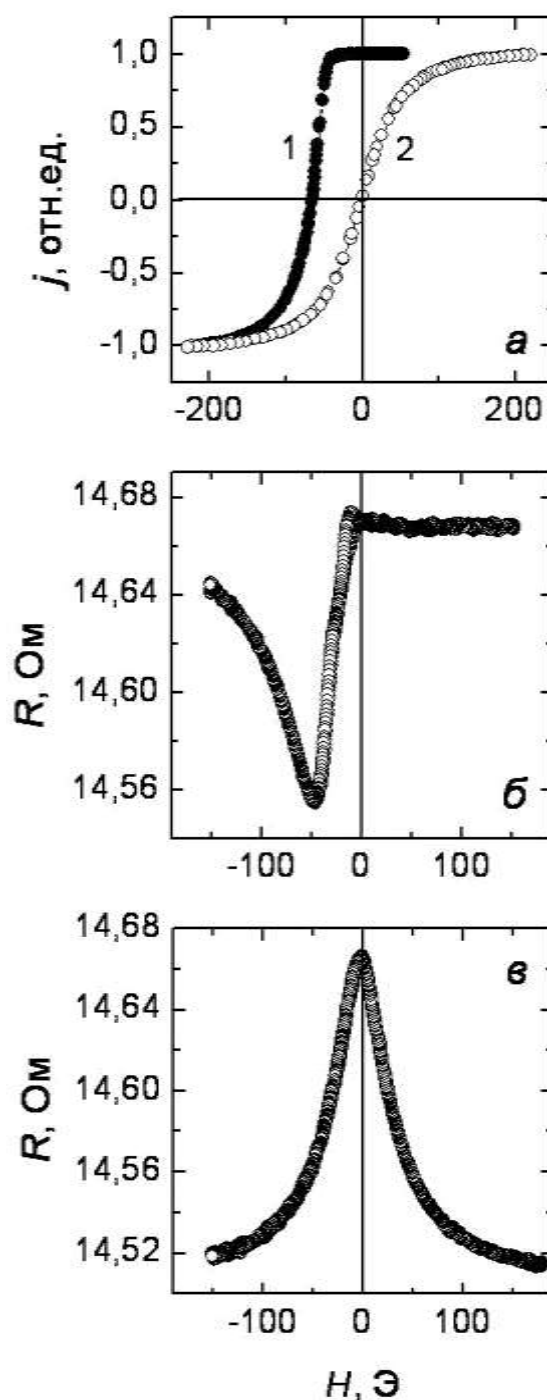


Рисунок 2.25. Магнитные (а) и магниторезистивные (б, в) петли гистерезиса плёнки  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(40)/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}(50)/\text{Ti}(10)$ , измеренные вдоль (а кривая 1, б) и перпендикулярно (а кривая 2, в) ОЛН.

Измерение магниторезистивных петель  $R(H)$  выполнялось на образцах в форме полосок размерами  $2 \times 10$  мм. Ток пропускался вдоль ОЛН, ориентация которой совпадала с длинной стороной полосок. На Рисунке 2.25б показана зависимость  $R(H)$  для случая перемангничивания образца вдоль ОЛН. В отсутствии внешнего поля намагниченность параллельна оси протекания тока, что определяет максимальную величину  $R$ . В области положительных полей ориентация намагниченности не изменяется, соответственно сохраняется и величина  $R$ . В поле противоположного знака имеет место немонотонное изменение электросопротивления, которое отражает постепенный

поворот намагниченности. На начальной стадии происходит отклонение намагниченности от оси тока, что ведёт к уменьшению  $R$ . Минимум на кривой  $R(H)$  соответствует ортогональной ориентации средней намагниченности по отношению к оси тока. В большем поле имеет место обратная закономерность: намагниченность поворачивается к оси тока, и  $R$  возрастает. Однако, в этом случае изменение  $R$  происходит менее резко, что обусловлено формированием на межслойной границе магнитной неоднородности, обеспечивающей пространственно распределённый переход между магнитными системами разных слоёв. Перемагничивание перпендикулярно ОЛН (Рис. 2.25в) даёт зависимость  $R(H)$  типичную для материалов с анизотропией магнитосопротивления. Она показывает, что в исследуемом образце при очень низком гистерезисе относительное изменение электросопротивления в поле до 100 Э составляет около 1 %. Это позволило провести практическое испытание разработанной магниторезистивной среды.

На Рисунке 2.26а схематически показана топология мостового магниторезистивного сенсора, изготовленного методом фотолитографии на ФГУП «НПО автоматики». Магнитная плёночная структура обозначена серым цветом, стрелки указывают ось магнитного смещения (ОМС) и ось приложения внешнего поля ( $H$ ). Фотография сенсора магнитного поля, изготовленного по стандартной микроэлектронной технологии и использующего магниточувствительную среду с описанными выше параметрами, представлена на Рисунке 2.26б. Результаты испытания сенсора демонстрирует Рисунок 2.26в, на котором показана зависимость полезного сигнала  $U$  от напряжённости внешнего магнитного поля, измеренная при токе питания 5 мА. Она имеет нечётный характер и даёт величину чувствительности 1,5 мВ/Э. Такой уровень свойств позволяет тестировать подобные сенсоры в составе более сложных измерительных устройств, но оставляет задачу повышения чувствительности магниторезистивной среды.

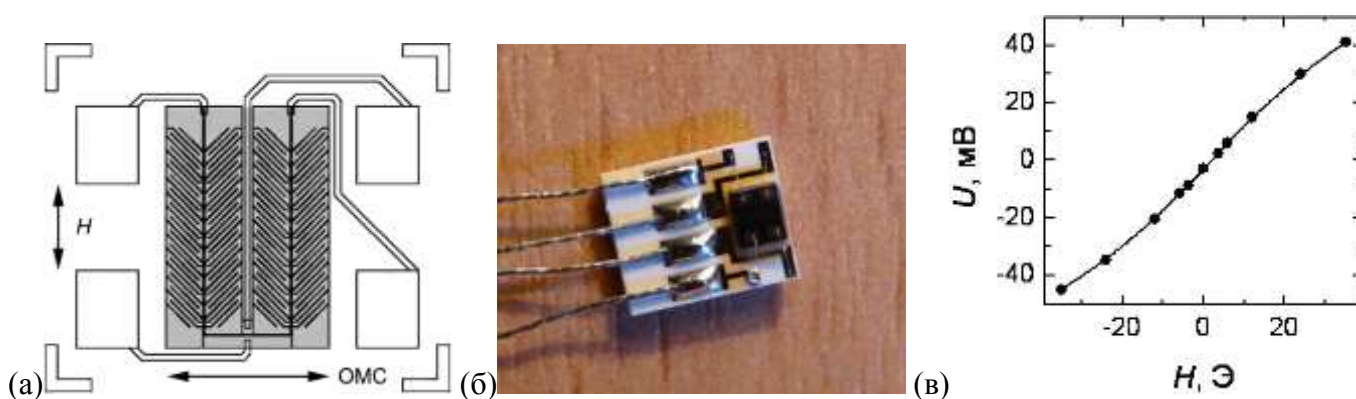


Рисунок 2.26. Топология (а), внешний вид (б) и функция преобразования (в) магниторезистивного сенсора.

Соответствующий потенциал исследуемой плёночной структуры демонстрируют данные, представленные в Таблице 2.2. Они отражают изменения поля смещения  $H_e$  коэрцитивной силы  $H_c$  слоя пермаллоя, перемагничиваемого вдоль ОЛН, а также анизотропии магнитосопротивления

$\Delta R/R$  при варьировании толщины магнитных слоёв и температуры отжига. Так, образец 2 содержит слой пермаллоя, прошедший термообработку при 450 °С. Видно, что более интенсивный отжиг в сравнении с обработкой образца 1, свойства которого подробно описаны выше, несколько понижает  $H_e$ , и более чем в 2 раза увеличивает  $\Delta R/R$ . Однако этот положительный эффект нивелируется существенным увеличением коэрцитивной силы. Последнее, по-видимому, связано с существенным ростом размера кристаллитов в слое пермаллоя и соответствующим увеличением дисперсии магнитной анизотропии [47]. Отметим также, что в образце 2 аморфный слой в два раза тоньше, чем в образце 1. Тем самым, как уже отмечалось выше, преследовалась цель уменьшения его шунтирующего действия. При этом оказалась, что толщина в 25 нм является предельно малой, при которой в двухслойной структуре ещё имеет место магнитное смещение, то есть действие данного фактора практически исчерпано. Аналогичный эффект можно получить другим путём, а именно, увеличивая толщину слоя пермаллоя. В частности, образец 3 содержит слой пермаллоя толщиной 100 нм. Для него действительно получено наибольшее значение анизотропии магнитосопротивления, но и наибольшая коэрцитивная сила.

Таблица 2.2. Магнитные и магниторезистивные свойства некоторых многослойных плёнок системы Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub>/ Tb<sub>31</sub>Co<sub>69</sub>.

№	Плёночная структура	Температура отжига, °С	$H_e$ , Ое	$H_c$ , Ое	$\Delta R/R$ , %
1	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>19</sub> Ni <sub>81</sub> (40)/Tb <sub>31</sub> Co <sub>69</sub> (50)/ Ti(10)	350	66	0,2	1
2	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>19</sub> Ni <sub>81</sub> (40)/Tb <sub>31</sub> Co <sub>69</sub> (25)/ Ti(10)	450	42	2	2,2
3	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>19</sub> Ni <sub>81</sub> (100)/Tb <sub>31</sub> Co <sub>69</sub> (33)/ Ti(10)	400	25	5	2,6

Резюмируя описанные тенденции в изменении свойств магниторезистивной среды типа Fe<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub>/Tb-Co, можно указать на их определённую корреляцию. С одной стороны, сильное магнитное смещение не позволяет достичь высокой чувствительности среды к магнитному полю, но, с другой стороны, оно способствует реализации низкого магнитного гистерезиса. Поэтому при решении конкретных практических задач целесообразна соответствующая оптимизация параметров плёночной структуры, в том числе с использованием немагнитных прослоек [48].

## 2.5. Результаты испытаний опытных образцов сенсоров на основе эффекта магнитного импеданса

В данном параграфе представлены результаты испытаний ГМИ элементов, полученных методом оптической фотолитографии на предприятии ЗАО «НПК ВИП». Исходная плёночная среда была сформирована в Уральском государственном университете им. А.М. Горького по техноло-

гии, описанной в предыдущем отчёте, и имела структуру  $\text{Si}/\text{SiO}_2/[\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(100)/\text{Cu}(3)]_5/\text{Cu}(5000)/[\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(100)/\text{Cu}(3)]_5$ . Внешний вид микросборок с ГМИ-элементами представлен на Рисунке 2.27. Сами элементы имеют вид полосок длиной 10 мм и шириной 0,1-0,4 мм и располагаются на кремниевых подложках. Подложки в свою очередь закреплены на текстолитовых платах, имеющих контактные площадки, к которым присоединены внешние проводники. Между плёночными элементами и контактными площадками соединение осуществлено посредством золотого микропровода закреплённого методом ультразвуковой сварки.

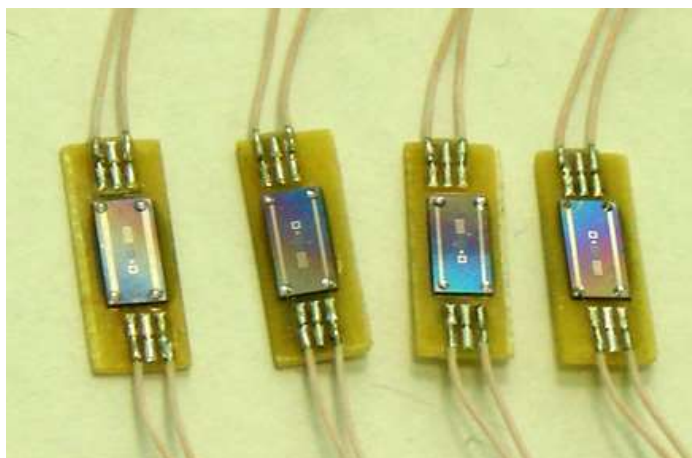


Рисунок 2.27. Фотография микросборок с ГМИ-элементами различной ширины.

На Рисунке 2.28 показаны типичные зависимости активной ( $R$ ), реактивной ( $X$ ) составляющих и полного ( $Z$ ) электросопротивления от напряжённости магнитного поля, измеренные при частоте зондирующего тока 10 МГц. Они получены на элементе шириной 0,1 мм. Видно, что магнитный импеданс имеет место, хотя стабильность результатов измерения оставляет желать лучшего.

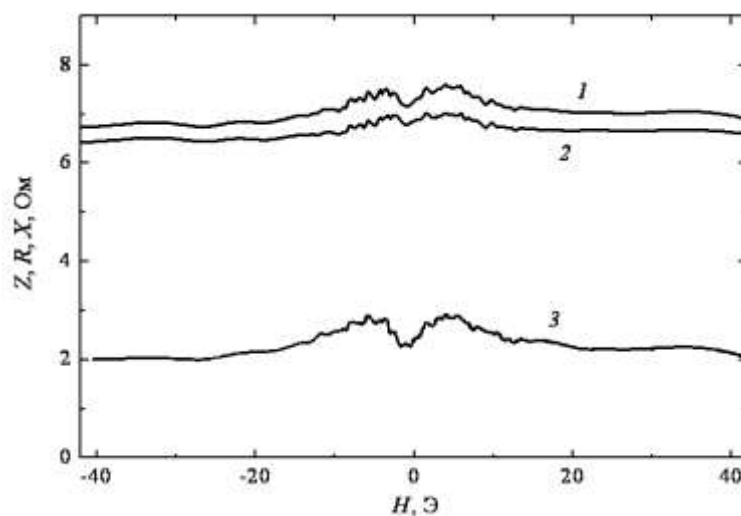


Рисунок 2.28. Зависимости компонент полного электросопротивления (1 -  $\Delta X/X$ ; 2 -  $\Delta Z/Z$ ; 3 -  $\Delta R/R$ ) от напряжённости магнитного поля для образца шириной 0,1 мм. Измерения выполнены при зондирующем токе частотой 10 МГц и амплитуде 7 мА.

Более подробный анализ этих зависимостей показал, что наибольшее относительное изменение (до 40 %) обнаруживает индуктивная составляющая (Рис. 2.29). Аналогичные по характеру зависимости получены и на образцах с другими геометрическими параметрами.

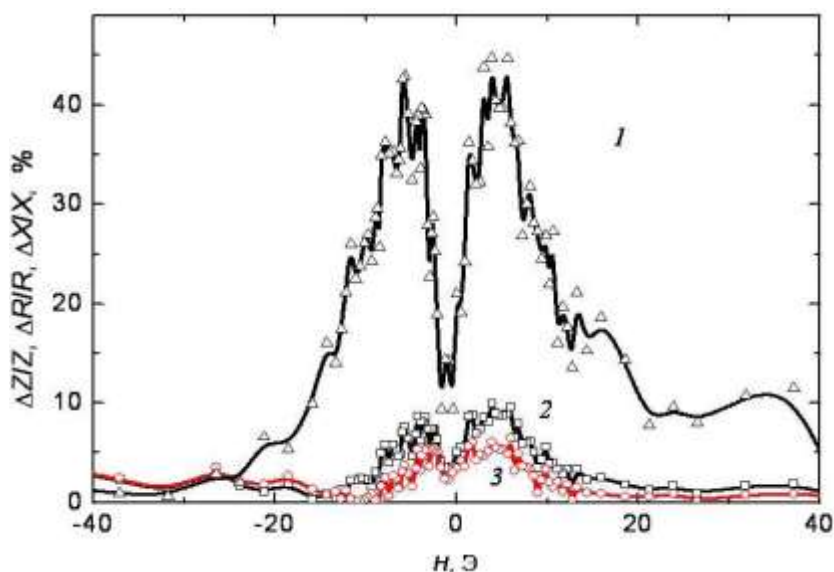


Рисунок 2.29. Относительные зависимости составляющих магнитного импеданса (1 -  $\Delta X/X$ ; 2 -  $\Delta Z/Z$ ; 3 -  $\Delta R/R$ ) от напряжённости внешнего магнитного поля для образца шириной 0,1 мм. Измерения выполнены при зондирующем токе частотой 10 МГц и амплитуде 7 мА.

В то же время оказалось, что соотношение между активной и индуктивной составляющими импеданса зависит от ширины плёночных полосок  $b$ . Соответствующие данные приведены на Рисунке 2.30. Как видно, с увеличением  $b$  имеют место значительное уменьшение  $(\Delta X/X)_{\max}$  и рост  $(\Delta Z/Z)_{\max}$ . Это открывает определённые возможности для манёвра при выборе электронных схем, обеспечивающих функционирование ГМИ-элементов.

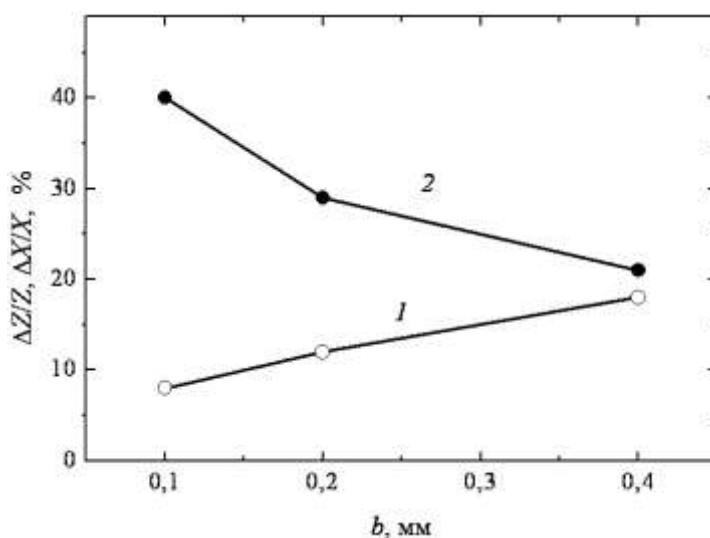


Рисунок 2.30. Зависимости максимальных значений полного магнитного импеданса (1) и его индуктивной составляющей (2) от ширины плёночных элементов. Измерения выполнены при частоте 10 МГц.

На Рисунке 2.31 представлены зависимости максимальных значений полного импеданса и его индуктивной составляющей от частоты зондирующего тока в элементах разной ширины. Видно, что для разных значений  $b$  тенденции в частотном изменении характеристик магнитного импеданса одинаковы. Та и другая величина растут с увеличением частоты. В тоже время увеличение  $(\Delta Z/Z)_{\max}$  происходит более резко,  $(\Delta X/X)_{\max}$ . Физическая интерпретация полученных закономерностей требует дальнейших исследований. На данном этапе эти данные могут быть использованы при разработке электронных схем питания и управления ГМИ-элементов.

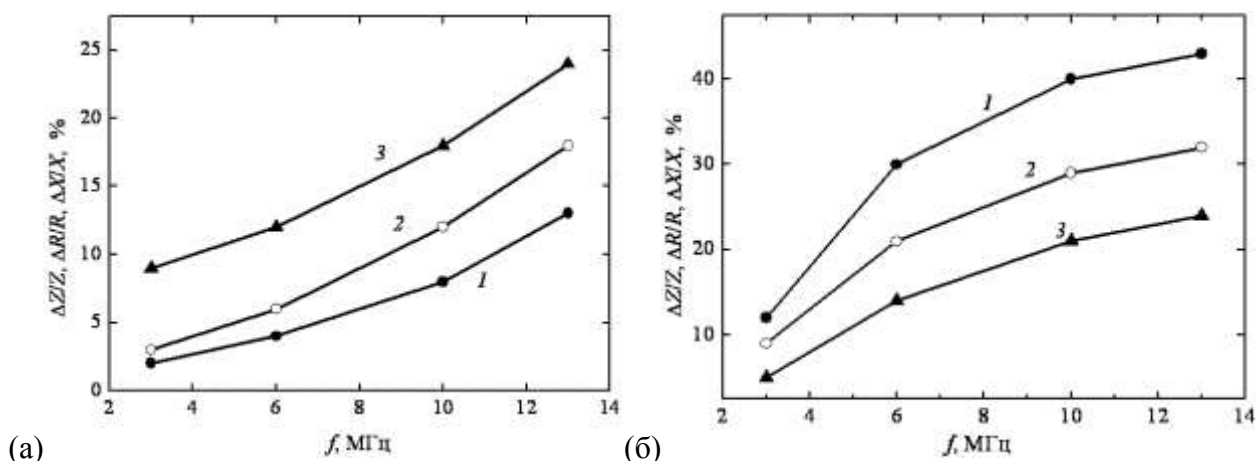


Рисунок 2.31. Зависимости максимальных значений полного магнитного импеданса (а) и его индуктивной составляющей (б) от частоты зондирующего тока для ГМИ-элементов разной ширины: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,4 мм.

## 2.6. Доработка опытных образцов магнитных сенсоров, пригодных для использования в датчиках

Результаты испытаний опытных образцов магнитных сенсоров, изготовленных из плёночных структур с анизотропией магнитосопротивления (АМС) и гигантским магнитным импедансом (ГМИ) показали, что функциональные характеристики последних недостаточно стабильны. Это потребовало доработки плёночных ГМИ-элементов. Напомним, что явление магнитного импеданса (МИ) заключается в изменении полного сопротивления ферромагнитного проводника при протекании через него переменного тока высокой частоты в условиях приложения внешнего постоянного поля  $H$ . Для реализации большого магнитного импеданса проводники должны обладать высокой магнитной проницаемостью по отношению к циркулярному магнитному полю, создаваемому протекающим по ним током. Это накладывает определённые ограничения на магнитную структуру МИ-сред, и в частности, плёночных элементов. В данном разделе рассмотрено влияние толщинного структурирования на магнитные свойства и величину МИ-эффекта пермалловых сэндвичей.

Исследовались пленочные элементы типа Fe19Ni81/Cu/Fe19Ni81. В целях повышения оперативности эксперимента МИ-элементы изготавливались не методом фотолитографии, а с помощью многократного маскирования. Для этого применялась модернизированная установка вакуум-

ного напыления УРМ279.13. Процесс распыления характеризовался следующими основными параметрами: давление остаточных газов –  $2 \times 10^{-6}$  мм рт. ст., эффективная величина напряжения на мишени – 1,5 кВ, давление аргона (чистоты 99,987 %) в рабочей камере при осаждении пленок составляло  $1 \times 10^{-3}$  мм рт. ст., напряженность однородного магнитного поля в плоскости подложки составляла 100 Э. Эти условия обеспечивали устойчивое горение аргоновой плазмы и стабильный процесс напыления плёнок.

В качестве мишеней использовались диски  $\varnothing$  38 мм из пермаллоя (Fe19Ni81) и меди, которые были разделены специальными экранами. Осаждение пленок производилось на покровные стекла CORNING (производитель – «Corning Glass Works») –  $25 \times 25 \times 0,2$  мм или монокристаллические термоокисленные пластины Si  $\varnothing$  50 мм. Температура подложек при осаждении пленочных структур не превышала 50 °С. Скорости осаждения Fe19Ni81 и Cu составляли 1,2 и 1,7 Å/с соответственно. Получение пленочных элементов осуществлялось в едином вакуумном цикле без разгерметизации рабочей камеры с использованием специальной металлической маски.

Фотография маски приведена на Рисунке 2.32а. Напыление магнитных слоёв и тонких медных прослоек при толщинном структурировании осуществлялось через прорезы шириной 0,5 мм (левая и правая маски), а осаждение центрального медного слоя через прорезы шириной 0,5 или 0,2 мм (средняя маска). Профили соответствующих плёночных элементов показаны на Рисунке 2.32б. Утолщения на краях прорезей центральной маски предназначены для формирования совместно с центральным медным слоем контактных площадок, к которым при измерениях импеданса подводился зондирующий ток. Длина слоистой части элементов составляла 15 мм. Все элементы получались в магнитном поле, которое было ориентировано перпендикулярно их длинной стороне. В результате в элементах формировалась магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания параллельной короткой стороне элементов (поперечная магнитная анизотропия). Соответствующее поле анизотропии составляло  $\sim 5$  Э.

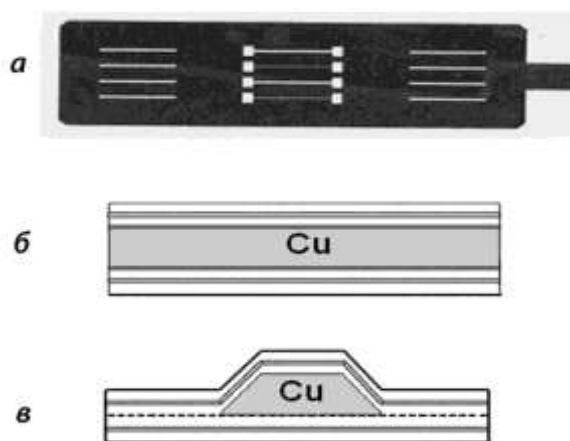


Рисунок 2.32. Маска для формирования тонкоплёночных МИ-элементов (а) и схематические изображения поперечных сечений плёночных элементов с широким (б) - 0,5 и зауженным (в) - 0,2 мм центральными слоями Cu.



Следует подчеркнуть, что при получении указанных образцов смена мишеней (реально – перемещение подложки) и последовательная смена масок происходили без нарушения тлеющего разряда. В целом это существенно уменьшало время, затрачиваемое на формирование элементов и исключало воздействие воздушной среды. Как оказалось, существенный недостаток этой методики состоял в некоторой ошибке позиционирования масок при формировании различных слоёв. В результате расположение магнитных и медного слоев относительно друг друга могло быть несимметричным, что, по-видимому, сказывалось на величине МИ-эффекта.

Измерения полного импеданса  $Z$ , его активной  $R$  и индуктивной  $X$  составляющих для всех пленочных образцов проводились на автоматизированной установке, использующей метод прямого измерения падения напряжения на двух функциональных элементах цепи с возможностью детектирования фазового сдвига между этими сигналами. Исследуемый образец закреплялся на держателе с двумя высокочастотными тоководами, через которые подводился зондирующий ток. Электрические контакты между тоководами и контактными площадками элементов осуществлялись короткими проводниками с помощью сплава In-Ga-Sb, температура плавления которого ниже комнатной температуры. Держатель помещался в центральную часть соленоида.

Расчёт магнитного импеданса и его составляющих проводился по формулам:

$$\frac{\Delta Z}{Z(H_{\max})} = \frac{|Z(H)| - |Z(H_{\max})|}{|Z(H_{\max})|}, \quad (2.5)$$

$$\frac{\Delta R}{R(H_{\max})} = \frac{|R(H)| - |R(H_{\max})|}{|R(H_{\max})|}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\Delta X}{X(H_{\max})} = \frac{|X(H)| - |X(H_{\max})|}{|X(H_{\max})|}, \quad (2.7)$$

где  $H_{\max}$  — поле магнитного насыщения образца. В качестве неизменного слагаемого иногда использовалось значение сопротивления в нулевом поле для более наглядного представления результатов эксперимента.

Измерение петель магнитного гистерезиса проводилось на вибрационном магнитометре на частях плёночных ГМИ-элементов длиной 5 мм. При этом измерялись зависимости намагниченности от напряженности внешнего поля вдоль длинной и вдоль короткой сторон плёночных элементов.

Известно, что реализация высокого МИ в области относительно низких частот зондирующего тока (глубина скин-слоя много больше характерной толщины плёночного элемента) возможна при общей толщине сэндвича не менее 1 мкм и при сопоставимых толщинах магнитных и немагнитного слоёв. В связи с этим нами были получены сэндвичи со следующими толщинными параметрами Fe19Ni81(500нм)/Cu(500нм)/ Fe19Ni81(500нм). Для образцов такого рода на Рисунке 2.33 приведены типичные зависимости полного импеданса от напряжённости внешнего магнитно-

го поля. По этим кривым определённо можно заключить, что эффект магнитного импеданса присутствует. Однако его величина не превышает 10-15 % и в значительной степени нивелируется шумовым эффектом. Такая ситуация имеет место образцах как с широким, так и с зауженным медными слоями.

Низкая величина магнитного импеданса свидетельствует о слабом влиянии намагничивания на циркулярную магнитную проницаемость. Можно предположить, что причиной этого является специфическая магнитная структура (страйп-структура), которая типична для плёнок пермаллоя при толщинах более 150 нм. Соответствующее магнитное состояние получило название «закритическое», то есть реализующееся при толщинах больших некоторого критического значения. Возникновение в поликристаллических пермалловых пленках «закритического» состояния обусловлено наличием магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания перпендикулярной поверхности (перпендикулярной анизотропии).

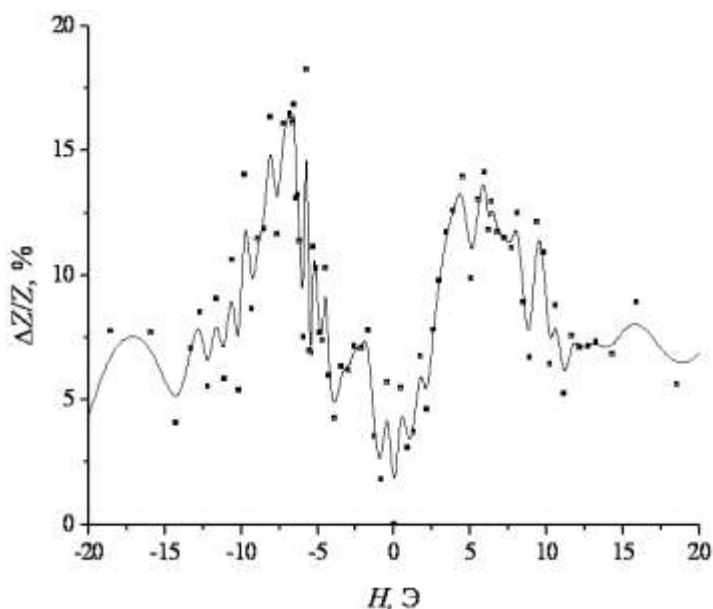


Рисунок 2.33. Магнитный импеданс для пленки Fe19Ni81(500)/Cu(500)/Fe19Ni81(500) с зауженным (0,2 мм) центральным слоем. Измерения выполнены при амплитуде и частоте зондирующего тока 7 мА и 10 МГц соответственно.

Характерным признаком наличия страйп-структуры является специфическая форма петли гистерезиса. В «закритическом» состоянии петля гистерезиса отличается низкой остаточной намагниченностью, повышенными значениями коэрцитивной силы  $H_c$  и поля насыщения  $H_s$ . На Рисунке 2.34 показана петля гистерезиса пленочного элемента Fe19Ni81(500нм)/Cu(500нм)/Fe19Ni81(500нм) с шириной центрального слоя 0,2 мм, измеренная вдоль его длинной стороны. Как оказалась, она действительно относится к «закритическому» типу. Видно, что намагничивание протекает в широкой области магнитных полей ( $H_s > 100$  Э) и преимущественно плавно. Известно, что оно происходит в основном за счёт поворота намагниченности в системе «страйп-доменов» вдоль поля. При этом сами «страйп-домены» отличаются большим консерватизмом параметров.

Отсюда проистекает пониженная реакция намагниченности на циркулярное переменное магнитное поле и соответственно низкий МИ. Слабо выраженные максимумы на полевых зависимостях магнитного импеданса (Рис. 2.33) приходятся на область коэрцитивной силы и, по-видимому, обусловлены колебаниями намагниченности внутри страйп-доменов.

Как отмечалось выше, единственной причиной образования «закритического состояния» является перпендикулярная магнитная анизотропия. Её основными источниками могут быть упругие напряжения, возникающие в пленках из-за различия коэффициентов теплового расширения пленки и подложки или так называемая столбчатая микроструктура. В плёнках пермаллоя с низкой магнитострикцией обычно доминирует второй механизм, который отражает специфику роста пленок. Столбчатая структура представляет собой систему псевдоцилиндрических образований повышенной плотности, разделённых прослойками пониженной плотности. Оси столбиков имеют преимущественную ориентацию вдоль нормали к поверхности плёнки, а средний диаметр составляет  $\sim 10^2$  нм. Каждый столбик в силу своей геометрии проявляет магнитную анизотропию формы. Когда длина превышает диаметр столбика, его ось становится осью лёгкого намагничивания, а в целом вся столбчатая система задаёт перпендикулярную магнитную анизотропию плёнки.

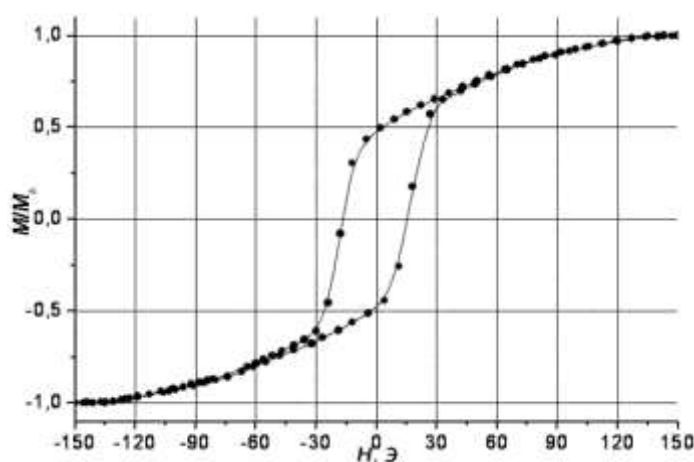


Рисунок 2.34. Петля гистерезиса, измеренная вдоль длинной стороны плёночного элемента Fe19Ni81(500)/Cu(500)/Fe19Ni81(500) с зауженным (0,2 мм) центральным слоем.

Таким образом, уменьшение или разрушение нежелательной перпендикулярной анизотропии в плёнках пермаллоя возможно за счёт изменения их микроструктуры. В качестве средства воздействия на микроструктуру плёнок нами было выбрано толщинное наноструктурирование слоёв пермаллоя. Оно состояло в том, что при формировании магнитных слоёв плёночных элементов осаждение пермаллоя чередовалось с осаждением немагнитного материала (Cu). Толщины субслоёв пермаллоя и медных прослоек составляли 100 нм и 3 нм соответственно. Согласно ранее полученным данным прослойки меди такой толщины уверенно разрывают сквозное обменное взаимодействие и тем самым расчленяют магнитные столбики на отрезки, длина и поперечный раз-

мер которых близки. В результате должна исчезнуть исходная причина перпендикулярной магнитной анизотропии.

На Рисунке 2.35 показана петля гистерезиса элемента  $[\text{Fe}19\text{Ni}81(100)/\text{Cu}(3)]_{\times 5}/\text{Cu}(500)/[\text{Cu}(3)/\text{Fe}19\text{Ni}81(500)]_{\times 5}$ , каждый магнитный слой которого разбит на пять субслоёв, а ширина центрального слоя составляет 0,2 мм. Магнитное поле прикладывалось вдоль длинной стороны элемента. Как видно, петля гистерезиса имеет практически безгистерезисный характер. Форма петли типична для магнитоодноосного объекта, перемангничиваемого перпендикулярно ОЛН, которое, как известно, осуществляется путём вращения намагниченности. При этом поле насыщения близко к полю наведённой магнитной анизотропии. Таким образом, можно заключить, что толщинное структурирование полностью устранило эффект «закритического состояния». Аналогичная ситуация реализовалась и для элементов с широким центральным слоем.

На Рисунках 2.36 и 2.37 приведены зависимости магнитного импеданса от напряжённости магнитного поля в наноструктурированных образцах с различной шириной центрального слоя. Как видно, оба типа образцов обнаруживают ярко выраженный магнитный импеданс. Максимумы на зависимостях  $\Delta Z/Z(H)$  реализуются в полях близких к полю наведённой поперечной анизотропии. В этой ситуации намагниченность полностью ориентирована вдоль длинной стороны элементов, а внешнее магнитное поле, приводящее к такому состоянию, имеет минимальную напряженность. То и другое способствует реализации максимальной чувствительности намагниченности к циркулярному магнитному полю, то есть наибольшей магнитной восприимчивости. Соответственно этому имеют место и максимальные значения магнитного импеданса.

Разные кривые на Рисунках 2.36 и 2.37 соответствуют разным частотам зондирующего тока. Как видно, частота является очень существенным фактором, во многом определяющим величину МИ.

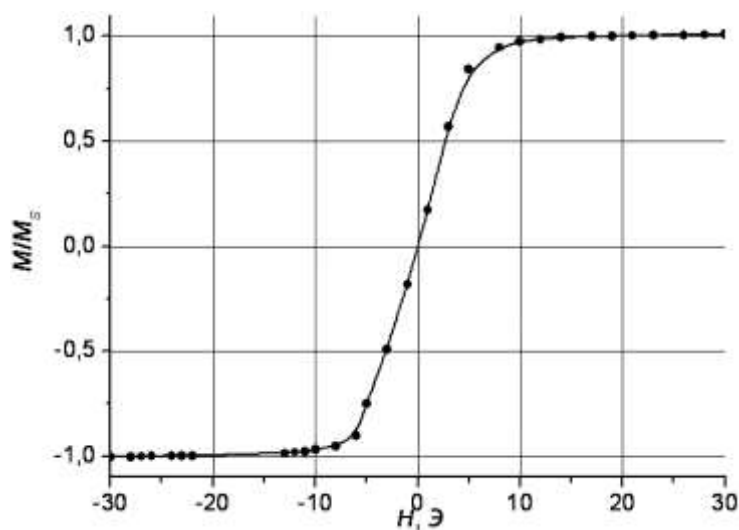


Рисунок 2.35. Петля гистерезиса пленки  $[\text{Fe}19\text{Ni}81(100)/\text{Cu}(3)]_{\times 5}/\text{Cu}(500)/[\text{Cu}(3)/\text{Fe}19\text{Ni}81(500)]_{\times 5}$ , измеренная вдоль длинной оси элемента с зауженным 0,2 мм центральным слоем.

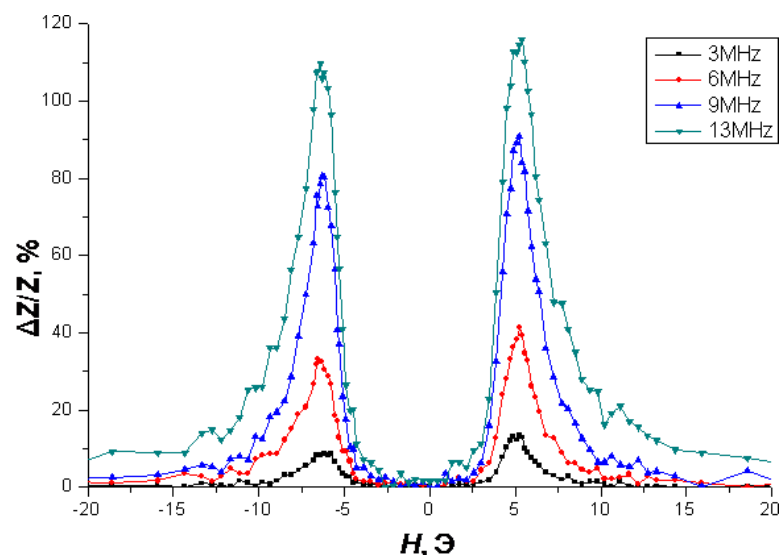


Рисунок 2.36. Зависимости магнитного импеданса от напряжённости магнитного поля для пленки  $[Fe_{19}Ni_{81}(100)/Cu(3)]_{\times 5}/Cu(500)/[Cu(3)/Fe_{19}Ni_{81}(500)]_{\times 5}$  с шириной центрального слоя 0,2 мм при различных частотах зондирующего тока.

На Рисунке 2.38 приведены зависимости максимальных значений МИ от частоты для структурированных образцов двух типов (ширина центрального слоя 0,2 и 0,5 мм). Они практически совпадают, что говорит о слабом влиянии ширины центрального слоя на эффект магнитного импеданса. Тем не менее, некоторое предпочтение можно отдать элементам с зауженным центральным слоем. Они имеют более высокое базовое электросопротивление, что обуславливает большую величину падения напряжения на элементе, то есть большую величину полезного сигнала. Это способствует повышению отношения сигнал/шум (Рис. 2.36, 2.37).

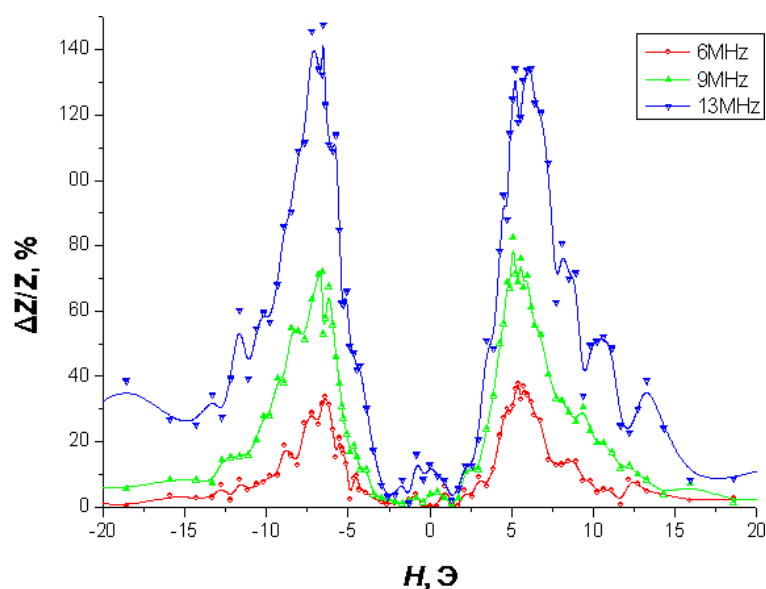


Рисунок 2.37. Зависимости магнитного импеданса от напряжённости магнитного поля для пленки  $[Fe_{19}Ni_{81}(100)/Cu(3)]_{\times 5}/Cu(500)/[Cu(3)/Fe_{19}Ni_{81}(500)]_{\times 5}$  с шириной центрального слоя 0,5 мм при различных частотах зондирующего тока.

В результате проведённого дополнительного исследования установлено, что слоистое структурирование является действенным способом регулирования магнитного состояния в относительно толстых плёнках пермаллоя. В частности, разбиение магнитных слоёв с помощью медных прослоек приводит к устранению «закритического состояния», отрицательно влияющего на эффект магнитного импеданса. На структурированных образцах типа  $[\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(100)/\text{Cu}(3)]_{\times 5}/\text{Cu}(500)/[\text{Cu}(3)/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}(500)]_{\times 5}$  на частоте зондирующего тока до 10 МГц получены максимальные значения эффекта магнитного импеданса превышающие 90 % при максимальной чувствительности до 50 %/Э. При этом предпочтительными определены структуры с зауженным центральным слоем, которые могут быть рекомендованы для тиражирования с использованием метода фотолитографии.

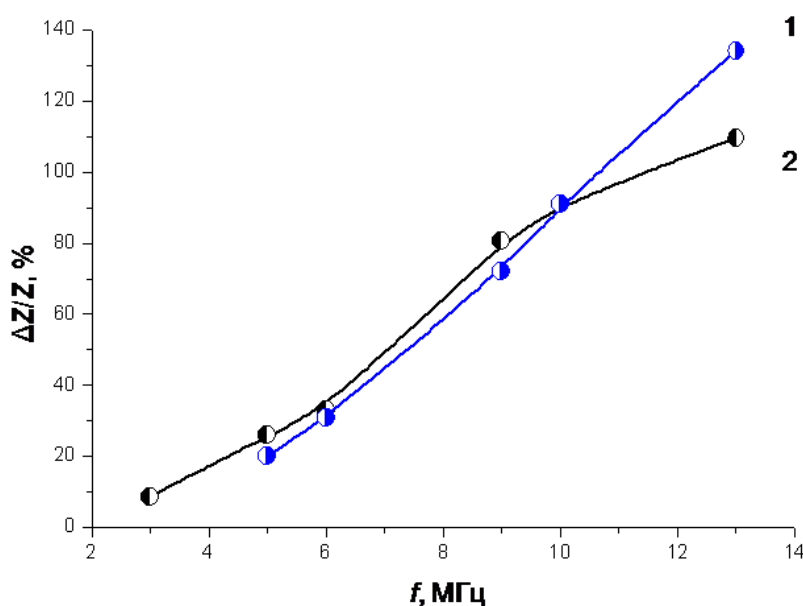


Рисунок 2.38. Зависимости максимальных значений магнитного импеданса от частоты зондирующего тока для образцов с разной шириной центрального слоя: 1 – 0,2; 2 – 0,5 мм.

## 2.7. Исследование влияния малой пластической деформации на магнитные свойства, наведенную магнитную анизотропию и гигантский магнитный импеданс аморфных лент сплава $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$

Целью работы является установление связи гигантского магнитоимпедансного эффекта с магнитными свойствами неоднородных планарных структур на основе 3d-металлов (Fe и Co), исходно полученных методом быстрой закалки, с вариацией их структурного состояния (Рис. 2.39). Объектами исследования являются быстрозакаленные ленты сплавов  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Fe}_4\text{Co}_{67}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_{11}$ ,  $\text{Fe}_4\text{Co}_{66}\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{2,5}\text{Co}_{64,5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  и нанокристаллические ленты  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . Структура понимается в широком смысле: как особенности неоднородного распределения внутренних напряжений, локальных осей легкого намагничивания и т.д.



Рисунок 2.39. Диаграмма, описывающая структурные метастабильные состояния быстрозакаленных лент, исследованных в настоящей работе

Образцы аморфного сплава  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  исследовались как в аморфном состоянии сразу после быстрой закалки (без дополнительных обработок), так и в состояниях после малой пластической деформации различной степени. Аморфные ленты сплава  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_{11}$  были получены методом закалки из расплава на вращающийся барабан и были подвержены отжигу на частичную нанокристаллизацию.

Образцы сплава  $\text{Fe}_4\text{Co}_{67}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_{11}$ ,  $\text{Fe}_4\text{Co}_{66}\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$  исследовались в состоянии после релаксационного отжига, приводящего к значительному снижению закалочных напряжений. Из литературных данных известно, что именно на подобных составах удастся получить наиболее однородное структурное/магнитное состояние с малой дисперсией локальных осей эффективной магнитной анизотропии и высоким эффектом ГМИ. Нанокристаллизация (первичная кристаллизация с образованием однородной мелкодисперсной структуры зерен железо-кремнистого сплава в аморфной матрице) лент  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  приводит к радикальному снижению, как уровня внутренних напряжений, так и глубокой перестройке структуры и изменению особенностей эффективной магнитной анизотропии.

Таким образом, в работе анализируется цепочка неравновесных состояний планарных структур, исходно полученных методом быстрой закалки. Под словом «неравновесные» здесь понимаются все рассматриваемые метастабильные состояния, несмотря на то, что степень их стабильности не одинакова для различных рассматриваемых типов структур.

Аморфные ленты сплава  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  после малой пластической деформации в диаграмме, представленной на Рисунке 2.39, обозначены как структурные метастабильные состояния, характеризующиеся наиболее высоким уровнем напряжений и степенью неоднородности.

Ленты сплава  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  были получены методом закалки из расплава на вращающийся барабан, подробно описанным выше. Величина константы магнитострикции насыщения данного сплава близка к нулю:  $\lambda_s \approx -1 \times 10^{-7}$  (была измерена с помощью метода, предложенного К. Нарита. Исходное состояние – это состояние быстрозакаленной ленты сразу после ее получения, т.е. без использования дополнительных обработок. Образцы в исходном состоянии имели следующие размеры: длина 50 мм, ширина 1 мм, толщина 27 мкм. Длина образцов была выбрана достаточно большой, принимая во внимание данные других авторов, для того чтобы минимизировать влияние размагничивающих полей.

Быстрозакаленные аморфные ленты  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  после релаксационных отжигов и термомеханических обработок – это хорошо исследованные материалы, особенности эффективной магнитной анизотропии, доменной структуры и ГМИ которых неоднократно обсуждались в научной литературе. В то же самое время исходное состояние данных материалов, т.е. состояние без использования дополнительных обработок, было исследовано недостаточно, особенно с точки зрения ГМИ. Данные о влиянии малой пластической деформации на ГМИ аморфных лент в литературе отсутствовали.

Деформация – это изменение межатомных расстояний и перегруппировки блоков атомов, сопровождаемые изменением величин межатомных сил, мерой которого является упругое напряжение. Деформация тела возникает в результате приложения механических сил, теплового расширения, воздействия электрических и магнитных полей. Деформации разделяют на упругие и пластические. В основе упругих деформаций лежат обратимые смещения атомов от положения равновесия, которые возникают и исчезают одновременно с действием приложенных сил. В основе пластических деформаций лежат необратимые перемещения атомов на значительные расстояния от исходных положений равновесия. Пластическая деформация – это необратимый процесс. Осуществить пластическую деформацию аморфных лент без их разрушения – это сложная задача (из-за хрупкости большинства быстрозакаленных аморфных лент). Одно из обязательных требований для ее успешного решения – это высокое качество геометрических параметров лент: низкая шероховатость, малые отклонения от средней ширины и толщины. Известно, что на возможность получения быстрозакаленных лент высокого качества влияет и состав.

Из литературных данных известно, что аморфные ленты типа  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  удастся получить, точно контролируя их геометрические параметры. Фотография поверхности образца по всей ширине ленты, полученная с помощью оптической микроскопии, представлена на Рисунке 2.40.



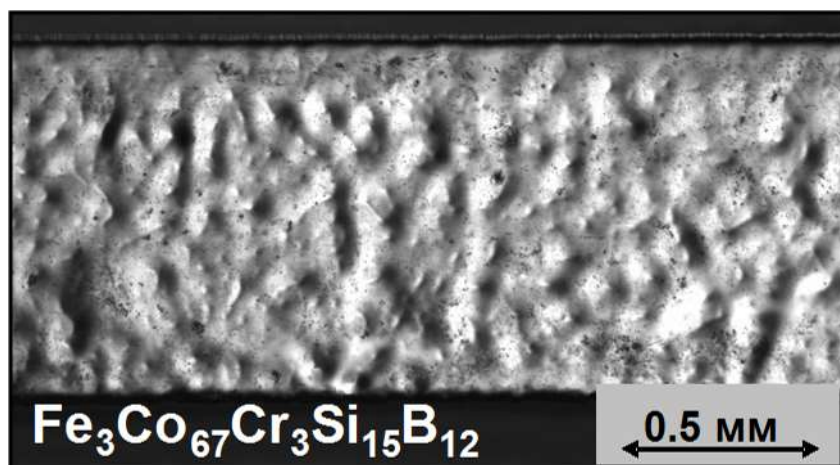


Рисунок 2.40. Свободная (противоположная контактной) поверхность аморфной ленты сплава  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  по всей ширине ленты (оптическая микроскопия, светлоспольное изображение)

Малая пластическая деформация аморфных лент производилась вдоль оси ленты, т.е. ее длинной стороны. Использовался метод постепенного обжатия в гладких валках прокатного стана, т.е. деформация за отдельный прокатный цикл не превышала 0.2%, и для получения более высоких степеней деформации прокатный цикл повторялся несколько раз при последовательном уменьшении расстояния между валками прокатного стана. Образцы помещались между двух медных пластин с полированной поверхностью, исходная толщина которых составляла 0,5 мм. Для каждого нового образца использовался новый набор пластин. Значение пластической деформации было рассчитано из величины полного удлинения образцов:

$$\Delta l / l(\%) = 100 \times (l - l_0) / l, \quad (2.8)$$

где  $l_0$  – это начальная длина образцов,  $l$  – это длина образцов после деформации. Различная степень обжатия приводила к деформации разной степени от 0 до 1% включительно. При большей степени деформации происходило частичное разрушение образцов из-за образования продольных трещин в центральной области образцов. О степени однородности деформации в различных участках ленты можно было судить по степени однородности толщины образца.

Дополнительные термообработки быстрозакаленных лент в исходном и деформированном состоянии не проводились по ряду причин. Во-первых, чтобы избежать возможных изменений их кристаллической структуры, которые могли бы привести к потере магнитной мягкости, необходимой для высокого значения ГМИ-эффекта. Известно, что релаксационный отжиг быстрозакаленных лент на основе Со приводит к увеличению абсолютной величины эффекта ГМИ, но может вызывать ухудшение чувствительности эффекта ГМИ в конкретном интервале магнитных полей. Кроме того, ранее была установлена возможность получения очень высокой чувствительности магнитоимпедансного эффекта в аморфных лентах на основе Со без дополнительного релаксационного отжига в интервале малых полей, отличных от нулевого поля, т.е. именно в области полей биодетектирования.

Структурное состояние всех образцов (с точки зрения кристаллографии) было исследовано с помощью рентгеновской дифрактометрии с использованием Siemens Diffractometer в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. На Рисунке 2.41 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов с различной степенью деформации. Все образцы находились в аморфном состоянии.

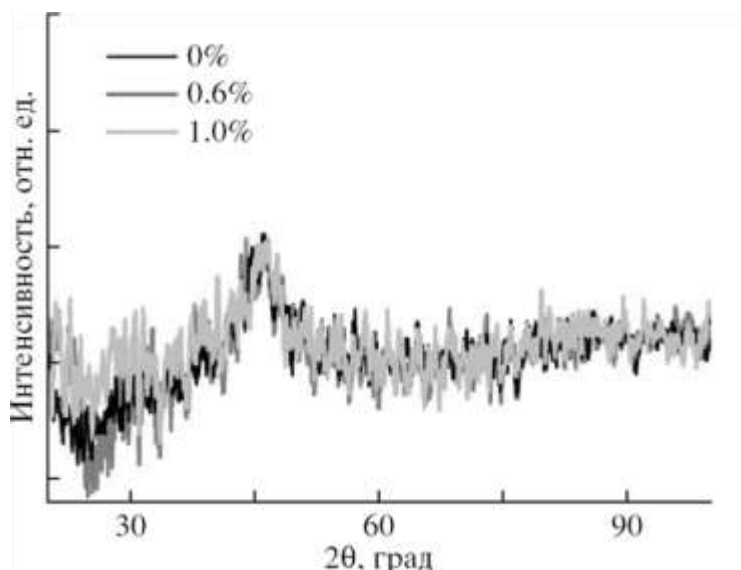


Рисунок 2.41. Рентгеновские дифрактограммы ( $\text{Cu K}\alpha$ -излучение) аморфных лент сплава  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  со степенями деформации 0, 0.6, 1%

Квазистатические петли магнитного гистерезиса измерялись в магнитном поле, параллельном длинной стороне. Для анализа особенностей формы петель гистерезиса рассчитывались зависимости дифференциальной магнитной проницаемости  $dB/dH$  от величины приложенного внешнего магнитного поля.

Измерения абсолютного значения импеданса  $Z$  и его составляющих  $R$  – активного сопротивления,  $X$  – реактивного сопротивления в магнитном поле различной напряженности были проведены на автоматизированной установке, основанной на принципе фазового детектирования. Внешнее магнитное поле напряженностью до  $\pm 100$  Э прикладывалось вдоль длинной стороны образцов соосно с протекающим по ним зондирующим током. Шаг дискретизации магнитного поля составлял 0,08 Э при малых значениях поля и экспоненциально увеличивался по мере увеличения напряженности поля. Измерения были проведены начиная с состояния магнитного насыщения в поле  $+100$  Э, сначала для уменьшающегося до  $-100$  Э (нисходящая ветвь), а затем для увеличивающегося (восходящая ветвь) магнитного поля. Относительные изменения полного импеданса  $\Delta Z/Z$ , активного сопротивления  $\Delta R/R$  и реактивного сопротивления  $\Delta X/X$  вычислялись следующим образом:

$$\Delta Z / Z(H_{MAX}) = |Z(H)| - |Z(H_{MAX})| / |Z(H_{MAX})|, \quad (2.9)$$

$$\Delta R / R(H_{MAX}) = |R(H)| - |R(H_{MAX})| / |R(H_{MAX})|, \quad (2.10)$$

$$\Delta X / X(H_{MAX}) = |X(H)| - |X(H_{MAX})| / |X(H_{MAX})|, \quad (2.11)$$

где  $H_{MAX}$  – максимальное приложенного магнитное поле = 100 Э. Для всех образцов  $H_{MAX}$  превышало поле магнитного насыщения образца, величина которого оценивалась по форме индукционных петель магнитного гистерезиса. Амплитуда зондирующего тока через образец составляла 1,5 мА, Частота – 10 МГц. Измерения проводились при комнатной температуре.

На Рисунке 2.42 представлены петля магнитного гистерезиса  $B/B_S(H)$  и её первая производная  $dB/dH$  в условных единицах для образцов быстрозакаленных лент  $Fe_3Co_{67}Cr_3Si_{15}B_{12}$  в исходном состоянии. Для количественной характеристики петель магнитного гистерезиса были выбраны коэрцитивная сила  $H_c$ , определенная как магнитное поле, в котором отношение  $B/B_S$  равно нулю, и поле насыщения  $H_s$ , определенное как поле, в котором магнитная индукция  $B$  отличается от индукции насыщения  $B_s=4300$  Гс менее чем на 5%. Значения указанных параметров представлены в Таблице 2.3. Полученные данные показывают, что исследованные ленты представляют собой магнитомягкий материал с низкой коэрцитивной силой, максимальной квазистатической магнитной проницаемостью порядка  $2-3 \times 10^5$  с осью легкого намагничивания, ориентированной вдоль длинной стороны ленты, т.е. основной вклад в эффективную магнитную анизотропию вносит продольная магнитная анизотропия.

На Рисунках 2.42б,в представлены зависимости относительного значения полного импеданса  $\Delta Z/Z$ , активного сопротивления  $\Delta R/R$ , реактивного сопротивления  $\Delta X/X$  от внешнего магнитного поля для образцов в исходном состоянии в интервалах полей от -1 до 1 Э и от -70 до 70 Э. В малых полях полный импеданс и его составляющие имеют наибольшие значения. С ростом магнитного поля происходит монотонное уменьшение импеданса образца и выход магнитного состояния образца на насыщение (Рис. 2.42в). В тоже время на кривых относительного импеданса и его компонент в интервале поля от -0,5 Э до 0,5 Э наблюдается уменьшение его значения.

Таблица 2.3. Зависимость максимальных значений полного импеданса ( $\Delta Z/Z_{max}$ ), активного ( $\Delta R/R_{max}$ ), реактивного ( $\Delta X/X_{max}$ ) сопротивлений и максимальных различий между их МИ-ветвями, измеренными в уменьшающемся и увеличивающемся магнитном поле ( $\Gamma_{\Delta Z/Z}$ ,  $\Gamma_{\Delta R/R}$ ,  $\Gamma_{\Delta X/X}$ , – соответственно), положения пика ГМИ на шкале магнитного поля ( $H_{пик \text{ ГМИ}}$ ), коэрцитивной силы  $H_c$ , магнитного насыщения  $H_s$ , аморфных лент  $Fe_3Co_{67}Cr_3Si_{15}B_{12}$  от различной степени пластической деформации. Значения  $\Gamma_{\Delta Z/Z}$  приведены для  $H = 0.2$  Э, а значения  $\Gamma_{\Delta R/R}$  и  $\Gamma_{\Delta X/X}$  для  $H = 0.4$  Э.

Степень деформации (%)	$\Delta Z/Z_{max}$ (%)	$\Delta R/R_{max}$ (%)	$\Delta X/X_{max}$ (%)	$H_{пик \text{ ГМИ}}$ (Э)	$H_c$ (Э)	$H_s$ (Э)	$\Gamma_{\Delta Z/Z}$ (%)	$\Gamma_{\Delta R/R}$ (%)	$\Gamma_{\Delta X/X}$ (%)
0	144	313	92	0.34	0.01	0.54	40	85	22
0.6	108	213	79	1	0.04	0.71	10	12	6
1.0	76	135	62	1.32	0.09	1.9	7	8	5

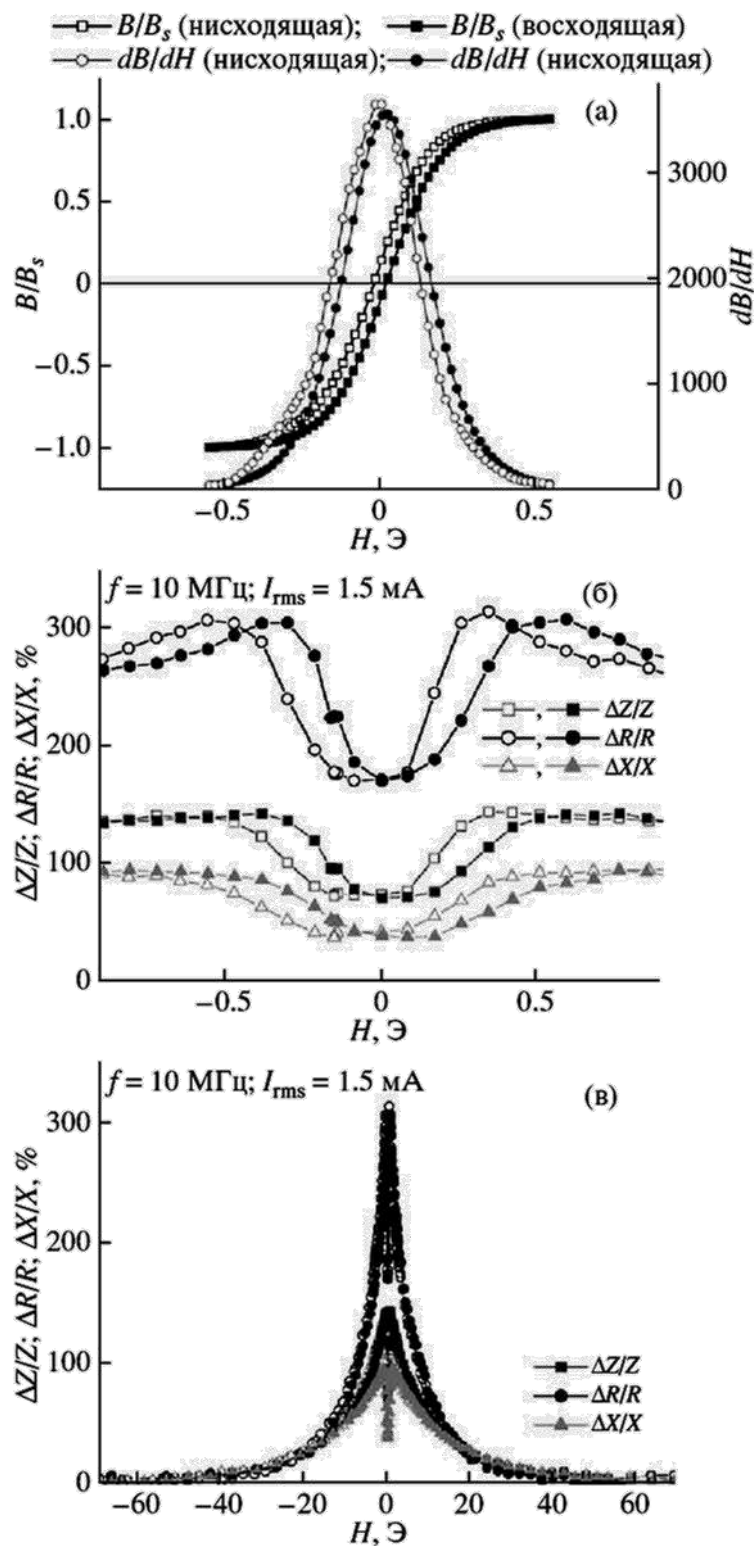


Рисунок 2.42. Петля гистерезиса и производная  $dB/dH$  аморфных лент  $Fe_3Co_{67}Cr_3Si_{15}B_{12}$  в исходном состоянии (степень деформации 0%) (а). Относительное изменение полного импеданса, активного и реактивного сопротивления в интервале малых (б) и больших полей (в)

Одиночный пик магнитного импеданса свидетельствует о наличии одноосной эффективной магнитной анизотропии с очень малой дисперсией локальных осей легкого намагничивания и осью эффективной магнитной анизотропии, ориентированной вдоль оси ленты. Двойной пик маг-

нитного импеданса (при близости величин  $Z(H_{\max})$  и  $Z(H = 0)$ ) свидетельствует о наличии одноосной эффективной магнитной анизотропии с очень малой дисперсией локальных осей легкого намагничивания и осью эффективной магнитной анизотропии, ориентированной в плоскости ленты и поперек ленты.

Раздвоение пика (при значительном отличии величин  $Z(H_{\max})$  и  $Z(H=0)$ ) указывает на более сложный характер анизотропии и существование сразу нескольких вкладов. Форма ГМИ-кривых в данном случае (Рис. 2.42) не соответствует ни МИ-кривой типа «одиночный пик», характерной для продольной магнитной анизотропии, ни МИ-кривой типа «двойной пик», характерной для случая «чистой» поперечной анизотропии. Предполагается, что в исследуемых материалах особый вклад в эффективную магнитную анизотропию вносят приповерхностные области быстрозакаленных аморфных лент, в которых наблюдается значительное отклонение локальных осей легкого намагничивания от оси ленты. Таким образом, в рассматриваемом случае речь идет о неоднородном, с точки зрения эффективной магнитной анизотропии, магнитомягком материале, анизотропию которого нельзя считать ни продольной, ни поперечной. Корректнее было бы выделить области, в которых преобладает либо продольная эффективная магнитная анизотропия с очень малой дисперсией локальных осей легкого намагничивания, либо эффективная магнитная анизотропия со значительной дисперсией локальных осей легкого намагничивания, которая приводит к появлению некоторого вклада поперечной магнитной анизотропии в эффективную анизотропию.

Следует также указать на наличие гистерезиса магнитного импеданса (различие между ГМИ-ветвями, измеренными в уменьшающемся и увеличивающемся внешнем магнитном поле). Он выявляется в относительно малых полях и заметно превосходит гистерезис, присущий зависимости  $B(H)$ . Полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать на основе предположения о существовании неоднородного, с точки зрения эффективной магнитной анизотропии, состояния. Наличие двух незначительных пиков на МИ-кривой можно объяснить присутствием малой доли магнитной фазы с непродольной ориентацией векторов спонтанной намагниченности, которая, скорее всего, локализована на поверхности образца (Рис. 2.43). Такие участки могут формироваться в процессе изготовления ленты, например, из-за остаточных упругих напряжений, локальных структурных неоднородностей или особенностей шероховатости поверхности.

Следует подчеркнуть, что именно выбор исходного состояния образцов (без релаксационного отжига) позволяет получать очень высокую чувствительность по отношению к внешнему магнитному полю в области малых полей. Схема, представленная на Рисунке 2.43, позволяет показать, что в данной главе речь идет о композиционных материалах, которые могут быть в значительной степени однородными по составу, но отдельные их участки могут отличаться от других особенностями эффективной магнитной анизотропии (например, дисперсией локальных осей магнитной анизотропии в области на поверхности и прилегающей к поверхности ленты).

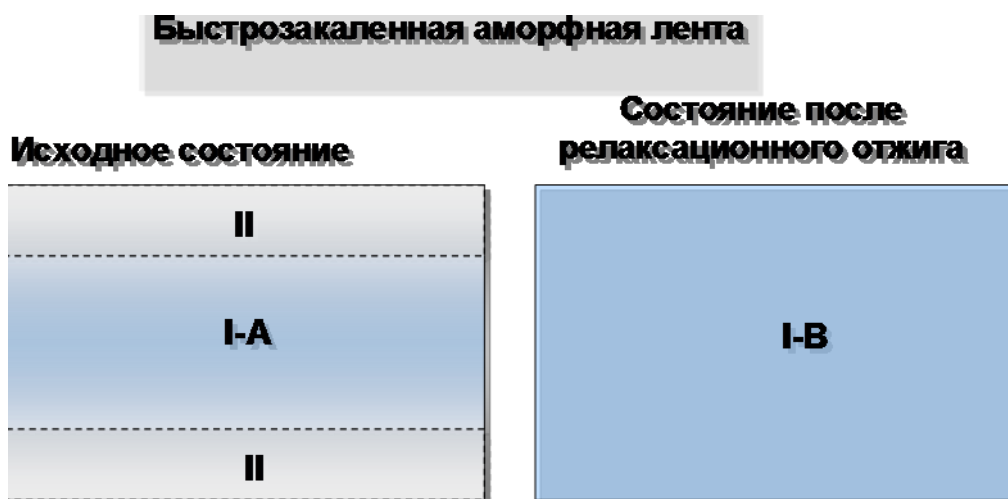


Рисунок 2.43. Схема, объясняющая различие состояний быстрозакаленных аморфных лент после релаксационного отжига и без него: в области I-A наблюдается продольная магнитная анизотропия с незначительной дисперсией локальных осей легкого намагничивания; в области I-B наблюдается продольная магнитная анизотропия с очень незначительной дисперсией локальных осей легкого намагничивания; в приповерхностных областях II наблюдается значительное отклонение локальных осей легкого намагничивания от оси ленты и появление некоторого вклада поперечной магнитной анизотропии в эффективную анизотропию.

На Рисунках 2.44, 2.45 представлены петли магнитного гистерезиса  $B/B_s(H)$  и первые производные  $dB/dH$  в условных единицах, зависимости относительного значения импеданса  $Z(H)$ , активного сопротивления  $R(H)$  и реактивного сопротивления  $X(H)$  от внешнего магнитного поля для образцов быстрозакаленных лент  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  без релаксационного отжига, прошедших пластическую деформацию. Видно, что с повышением степени деформации увеличиваются и коэрцитивная сила, и величина поля магнитного насыщения (Табл. 2.3), т.е. происходит некоторое снижение магнитной мягкости. Кроме того, форма петли магнитного гистерезиса несколько усложняется, увеличивается средняя, более пологая часть, что указывает на изменение процессов намагничивания с усилением роли процессов вращения векторов спонтанной намагниченности.

С увеличением степени пластической деформации величина ГМИ-эффекта и гистерезис ГМИ-петель заметно уменьшается. Кроме того, пик ГМИ сдвигается в область больших магнитных полей. Величины  $\Gamma_{\Delta Z/Z}$ ,  $\Gamma_{\Delta R/R}$  и  $\Gamma_{\Delta X/X}$  уменьшаются с десятков процентов для недеформированного образца до единиц процентов для образцов, подвергнутых малой пластической деформации. Значения  $\Gamma_{\Delta Z/Z}$  приведены для  $H = 0,2$  Э, а значения  $\Gamma_{\Delta R/R}$  и  $\Gamma_{\Delta X/X}$  для  $H = 0,4$  Э, т.е. именно для тех полей, где гистерезис ГМИ максимален.

В целом, общий ход кривых  $\Delta Z/Z$ ,  $\Delta R/R$ ,  $\Delta X/X$  отражает сильное возрастание магнитного импеданса в области слабых полей, т.е. сильный магнитоимпедансный эффект для всех исследованных состояний. На кривых магнитного импеданса для всех образцов существует два максимума, которые достигаются в полях, близких к положительному и отрицательному полям насыще-

ния. Гистерезисное поведение ГМИ проявляется в основном в малых полях (до 3 Э). Заметим, что кривая активного сопротивления образца имеет более выраженный пик и более сильный ГМИ-гистерезис, чем кривая реактивного сопротивления и полного импеданса. Максимальные значения относительного значения  $\Delta R/R_{MAX}$  оказываются выше, чем максимальные значения относительного изменения полного импеданса  $\Delta Z/Z_{MAX}$ . Соответственно максимальная чувствительность активного сопротивления к внешнему магнитному полю оказывается выше, чем максимальная чувствительность импеданса (420%/Э для  $\Delta R/R$  и 210%/Э для степени деформации 0%).

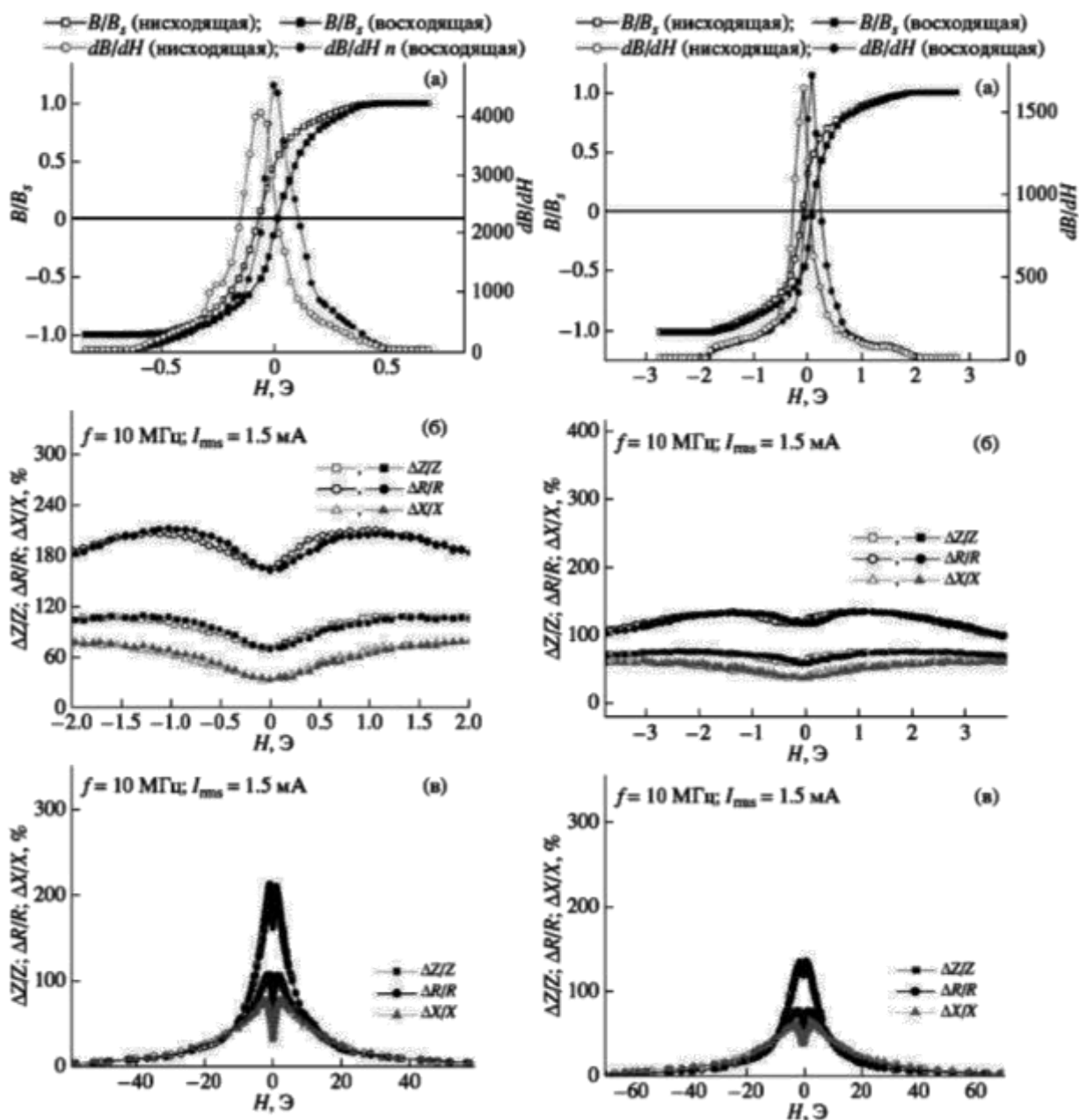


Рисунок 2.44. Петля магнитного гистерезиса и производная  $dB/dH$  аморфных лент  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  со степенью деформации 0,6 % (а). Относительное изменение полного импеданса, активного и реактивного сопротивления в интервале малых (б) и больших (в) полей.

Рисунок 2.45. Петля магнитного гистерезиса и производная  $dB/dH$  аморфных лент  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  со степенью деформации 1 % (а). Относительное изменение полного импеданса, активного и реактивного сопротивления в интервале малых (б) и больших (в) полей.

Высокая чувствительность относительного изменения активного сопротивления говорит о преимуществе принципа фазового детектирования и разделенного измерения компонент импеданса для практических приложений эффекта ГМИ.

Гистерезис магнитного импеданса является недостатком для технологических применений материалов, например, в сенсорных устройствах. Однако гистерезис может быть использован для изучения наведенной анизотропии и процессов намагничивания. Природа и пути снижения магнитного гистерезиса обсуждаются во многих работах, где наиболее изучена связь процессов квазистатического перемагничивания с особенностями магнитной анизотропии и магнитной доменной структуры при приложении внешнего поля вдоль оси ленты. Природа МИ-гистерезиса соотносится с природой процессов намагничивания и пространственного распределения магнитной анизотропии.

Эксперимент показал, что с увеличением степени деформации уменьшается максимальное относительное значение  $\Delta Z/Z$ ,  $\Delta R/R$ ,  $\Delta X/X$  и ГМИ-пик перемещается в область более высоких полей. Эти результаты коррелируют с изменением магнитных характеристик, полученных из петель гистерезиса. Возможно, при малой пластической деформации появляются дополнительные упругие напряжения  $\sigma$ , которые вносят вклад в наведенную магнитную анизотропию. Кроме того, пластическая деформация может влиять на средний размер локальных структурных неоднородностей в образце и, как следствие, модифицировать процесс движения доменных стенок. Переменное поле, создаваемое зондирующим током, может увеличивать энергию доменных стенок и их искажения. В этом случае магнитоимпедансный отклик может зависеть от степени неоднородностей в случае размера неоднородностей, сравнимых с шириной доменной стенки. Можно предположить, что величина МИ-гистерезиса уменьшится при увеличении частоты зондирующего тока, протекающего через аморфный проводник, так как движения доменных стенок будут заглушены вихревыми токами.

Обнаруженные особенности ГМИ-эффекта образцов с разной степенью деформации могут быть использованы в устройствах, где необходима высокая чувствительность в определенной области магнитного поля. Одним из таких устройств может быть биосенсор, основанный на эффекте ГМИ. Принцип МИ-биосенсора основан на изменении величины эффекта магнитного импеданса под действием поля магнитных или намагничивающихся частиц, работающих как биомолекулярные метки. Магнитное поле частиц изменяет МИ-отклик магниточувствительного элемента, и поэтому магнитоимпедансный отклик зависит от концентрации частиц. В простейшем виде процесс биодетектирования осуществляется следующим образом. Суспензия, содержащая магнитные частицы с функционализированной поверхностью, добавляется в тестовый раствор. В растворе образуются группы «антиген-антитело-магнитная частица». Первый отклик МИ-системы измеряется без магнитных частиц, затем в присутствии групп «антиген-антитело-магнитная частица». Разли-



чие в МИ-откликах дает количественный результат содержания магнитных частиц, а значит, и антител в тестовом растворе, который может быть вычислен с помощью соответствующей аналитической модели. Определение концентрации и пространственного распределения антигенов/антител используется в большом спектре биомедицинских диагностик.

Известно, что наиболее доступными магнитными суспензиями являются суперпарамагнитные частицы (магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или композитные наночастицы, например, Dynabeads<sup>®</sup>). Эти частицы получают общий магнитный момент в определенном интервале внешнего магнитного поля. Поэтому для биоманитных датчиков рабочий интервал должен быть смещен в область магнитных полей, в которых каждая из суперпарамагнитных частиц приобретает достаточно большой магнитный момент (для создания детектабельных полей рассеяния). Для примера, рабочий интервал частиц Dynabeads<sup>®</sup> M-280 составляет 1-1,5 Э. Заметим, что внешнее магнитное поле в данном случае может быть создано зондирующим током, протекающим через магниточувствительный элемент.

Таким образом, были исследованы магнитные свойства и магнитный импеданс лент сплава  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ , полученных методом быстрой закалки в исходном состоянии и в состояниях с разной степенью малой пластической деформации. Быстрозакаленные ленты, как в исходном, так и деформированном состояниях имели аморфную структуру. В быстрозакаленном состоянии аморфные ленты  $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  представляют собой материал с низкой коэрцитивной силой, высокой магнитной проницаемостью и эффективной магнитной анизотропией с преобладанием продольной эффективной магнитной анизотропии.

С повышением степени деформации коэрцитивная сила и величина поля насыщения увеличивается; форма квазистатической петли магнитного гистерезиса, измеренная в продольном поле, несколько усложняется, указывая на изменения процессов намагничивания с усилением роли процессов вращения. Возможно, при малой пластической деформации появляются дополнительные упругие напряжения  $\sigma$ , которые вносят вклад в наведенную магнитную анизотропию. Кроме того, пластическая деформация может влиять на средний размер локальных структурных неоднородностей в образце и, как следствие, модифицировать процесс движения доменных стенок.

### 3. Изготовление опытных образцов элементов среднетемпературного топливного элемента

#### 3.1. Формирование ячейки, нанесение покрытий и спекание

Для изготовления опытных образцов среднетемпературных ТЭ выбраны следующие материалы: анод – кермет  $\text{Ni-ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); электролит –  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) или  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ); катод – двойной перовскит  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

Исходные порошки электролита  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ) и катода  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  синтезированы методом полимерно-солевых композиций с использованием растворов нитратов соответствующих металлов, в качестве топлива и комплексообразователя выступал поливиниловый спирт (ПВС) марки 11/2. Растворы нитратов металлов смешивали в стехиометрическом отношении, добавляли рассчитанное количество 10% раствора ПВС и упаривали полученный гомогенный раствор в фарфоровой чашке досуха. При дальнейшем нагревании сухой остаток в чашке пиролизуется. Полученный порошкообразный продукт отжигали в случае  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ) при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, а в случае  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  – при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Дисперсность полученных порошков изучена методом лазерной дифракции на приборе SALD-7101, результаты представлены на Рисунке 3.1.

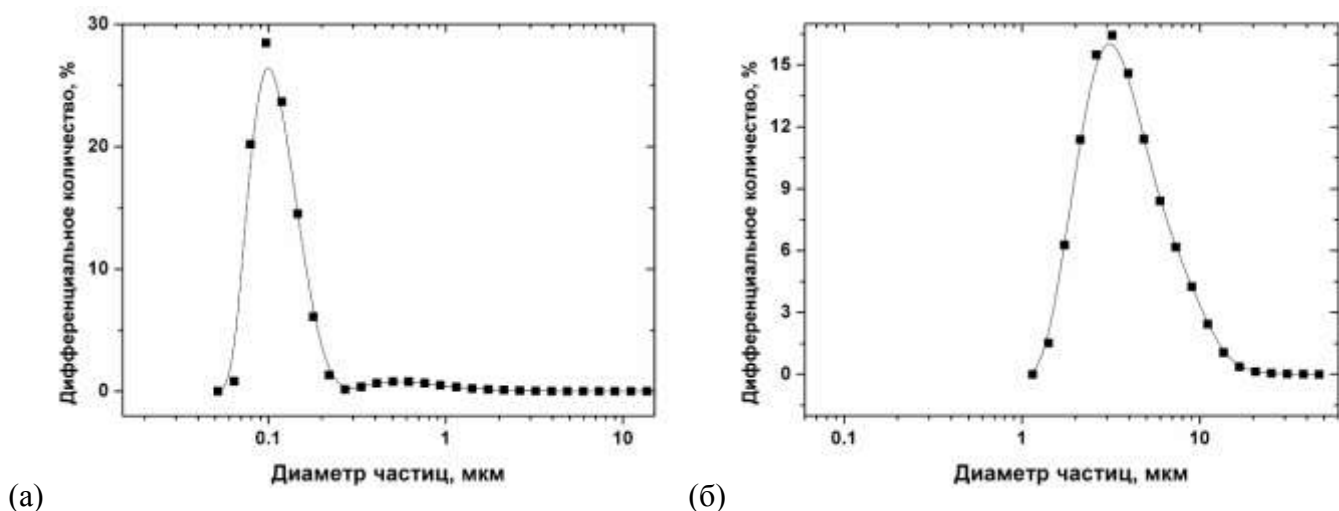


Рисунок 3.1. Дисперсность порошков  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  (а) и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  (б).

Для опытных образцов ТЭ выбрана схема с поддерживающим электролитом, обладающая тем преимуществом, что топливная ячейка такой конструкции проста в изготовлении, что позволяет отработать процесс нанесения и характеристики электродов.

Процесс изготовления ячейки включал следующие стадии:

1. Прессование электролитного порошка в диски диаметром 20 мм при давлении 40 МПа;
2. Спекание спрессованных дисков при температурах  $1300 - 1500^\circ\text{C}$  в течение суток. При этом температура спекания выбрана, исходя из дилатометрических исследований прессовок из соответствующего порошка (в качестве примера на Рисунке 3.2 представлена кривая

спекания оксида  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ ). Начало спекания отвечает температуре  $970^\circ C$ , скорость спекания максимальна при  $1402.7^\circ C$ .

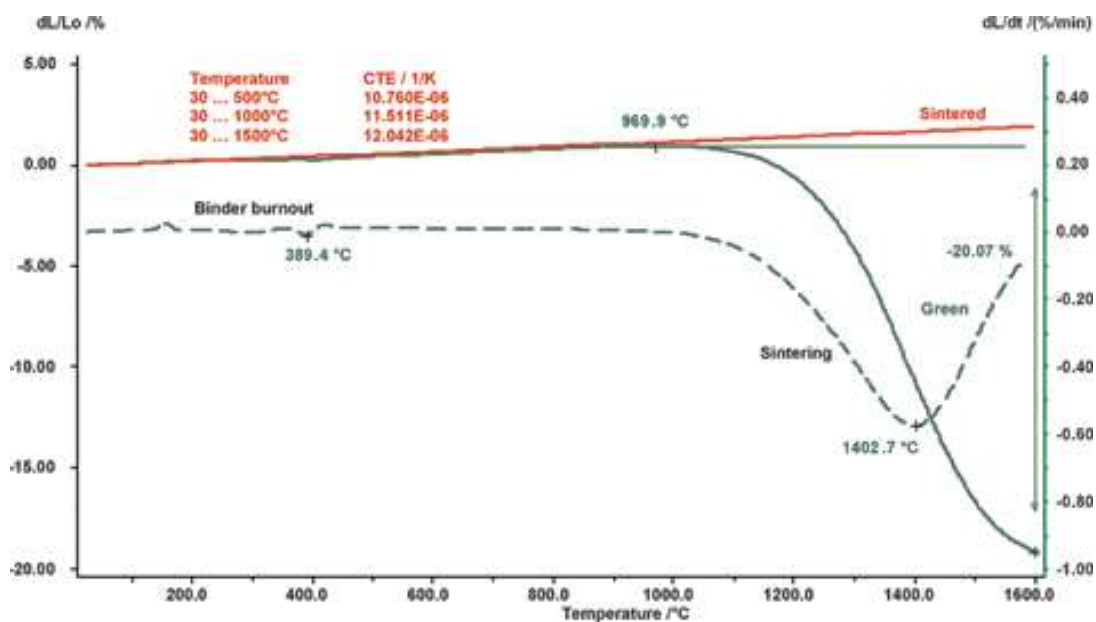


Рисунок 3.2. Дилатометрическое исследование спекания  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ .

3. Нанесение анода на поверхность спекённого электролитного диска методом трафаретной печать с последующим его припеканием при  $1250^\circ C$  в течение 12 ч.
4. Нанесение катода, так же методом трафаретной печати, и его припекание при температуре  $1000^\circ C$ . При этом температура припекания катода выбрана исходя из необходимости обеспечения достаточной адгезии к электролиту.
5. Исследование работы ячейки и изучение электрохимических свойств катода с использованием импедансной спектроскопии.

Перед непосредственным изготовлением ячейки проведено исследование химической совместимости материалов катода и электролита, которое показало, что двойной перовскит  $GdBaCo_2O_{5.5}$  существенно взаимодействует с  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$  уже выше  $700^\circ C$ , предотвратить взаимодействие позволяет использование защитного подслоя из  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ , кроме того возможно использование электролита  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  вместо  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ .

Поляризационное сопротивление катода  $GdBaCo_2O_{5.5}$  в паре с электролитами  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ ,  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  и  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ , покрытым защитным слоем  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ , исследовали методом импедансной спектроскопии в симметричной электрохимической ячейке типа:

катодный материал | электролит | катодный материал

Схема экспериментальной установки представлена на Рисунке 3.3.

Исследуемая ячейка (1) зажималась между двумя платиновыми сетчатыми контактами (2) на конце алундовой трубки-держателя (4) и располагалась в непосредственной близости от регулирующей термопары (5). Измерение вели при помощи импедансметра (7) модели Z-500PX (Elins,

г. Черноголовка, Россия) в диапазоне частот 1 Гц – 500 кГц и амплитуде переменного напряжения 50 мВ. Температуру в печи (6) задавали и поддерживали с точностью  $\pm 0.5$  °С при помощи регулятора Термодат-12К3 (8).

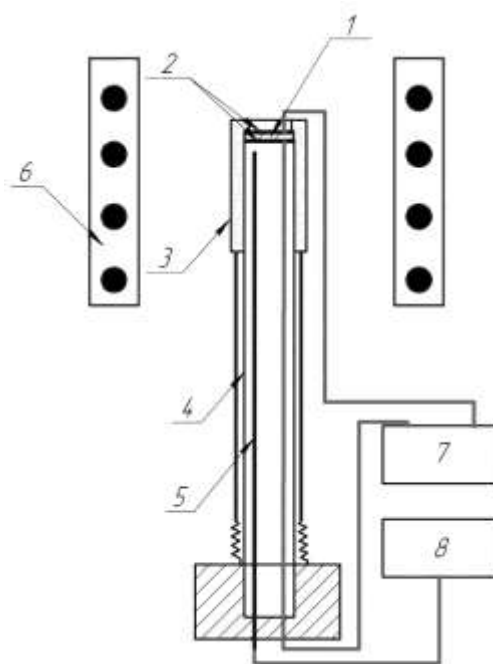


Рисунок 3.3. Схема установки для измерения поляризационного сопротивления катодных материалов: 1) исследуемая электрохимическая ячейка; 2) сетчатые платиновые электроды; 3) прижимной алундовый колпачок; 4) алундовая трубка-держатель; 5) термопара; 6) печь; 7) импедансметр; 8) терморегулятор.

Годограф импеданса используемой ячейки, как правило, содержит 1-3 полукруга, каждый из которых отвечает определённому процессу (диффузия в порах электрода, перенос в объёме и т.д.). Причём, отрезок, отсекаемый годографом в высокочастотной области на оси действительной части импеданса, соответствует омическому сопротивлению электролита, электродов и токоподводов. Поляризационное сопротивление определяют, как отрезок между высоко- и низкочастотными отсечениями на оси действительного импеданса (Рис. 3.4).

Расчёт поляризационного сопротивления из экспериментально определённых годографов импеданса в настоящей работе проводили в программном пакете Zview 2.6b. Для этого задавали эквивалентную схему ячейки и далее методом нелинейной регрессии проводился подбор значений параметров выбранной схемы до наилучшей сходимости экспериментальных и расчётных значений импеданса.

Таким образом, для определения поляризационного сопротивления снимали годографы импеданса электрохимической ячейки при различных температурах и, рассчитав параметры эквивалентной схемы, находили  $R_p$ .

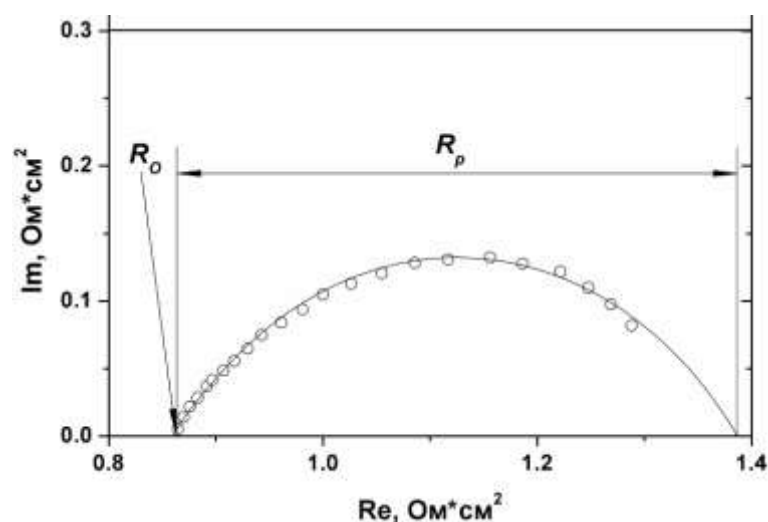


Рисунок 3.4. Типичный годограф электрохимической ячейки.  $R_0$  – омическое сопротивление электролита, электродов и токоподводов;  $R_p$  – поляризационное сопротивление электродов.

На Рисунке 3.5, в качестве примера, представлены типичные годографы импеданса ячеек  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}|\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}|\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

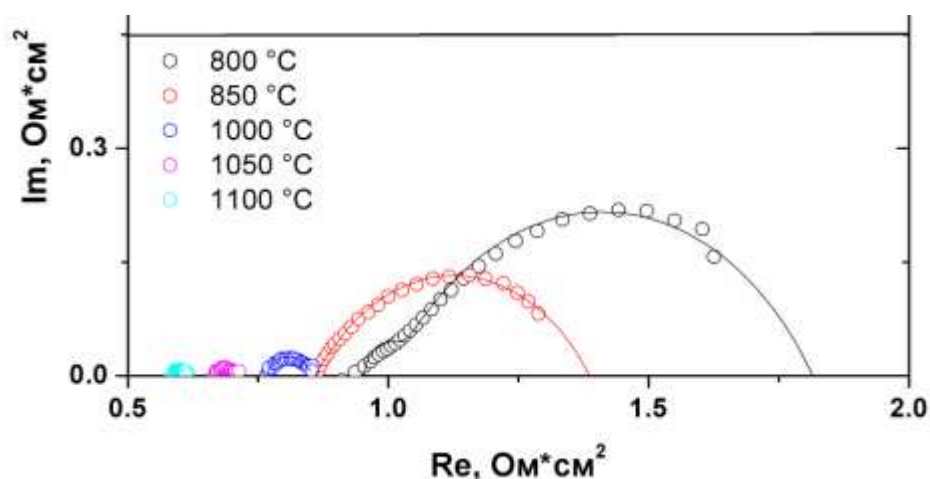


Рисунок 3.5. Годографы импеданса ячейки  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}|\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}|\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при различных температурах. Точки – результаты измерений, линии – расчёт по эквивалентной схеме.

Для описания полученных годографов и определения поляризационного сопротивления использована эквивалентная схема, изображенная на Рисунке 3.6.

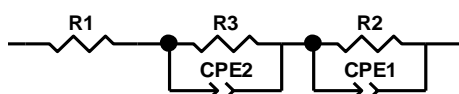


Рисунок 3.6. Эквивалентная схема ячейки  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}|\text{электролит}|\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

Элементы представленной схемы имеют следующее значение:  $R_I$  – отсекается годографом на оси действительной части импеданса в области высоких частот и представляет собой омическое сопротивление электролита, электродов и измерительных проводов и кабелей;  $(R_2+R_3)/2$  – поляризационное сопротивление катода (поскольку ячейка симметричная, то суммарное поляризационное сопротивление делится пополам);  $CPE_1$ ,  $CPE_2$  – соответствуют ёмкостным составляющим соответствующих процессов, например, перенос заряда через границу электрод-электролит и пр.

Рассчитанное поляризационное сопротивление представлено в зависимости от  $T$  на Рисунке 3.7. Видно, что наихудшие результаты (т.е. наибольшее поляризационное сопротивление) получены для ячейки с  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ , что объясняется существенным взаимодействием с материалом электрода с образованием плохо проводящих оксидов  $BaZrO_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $Co_3O_4$ .

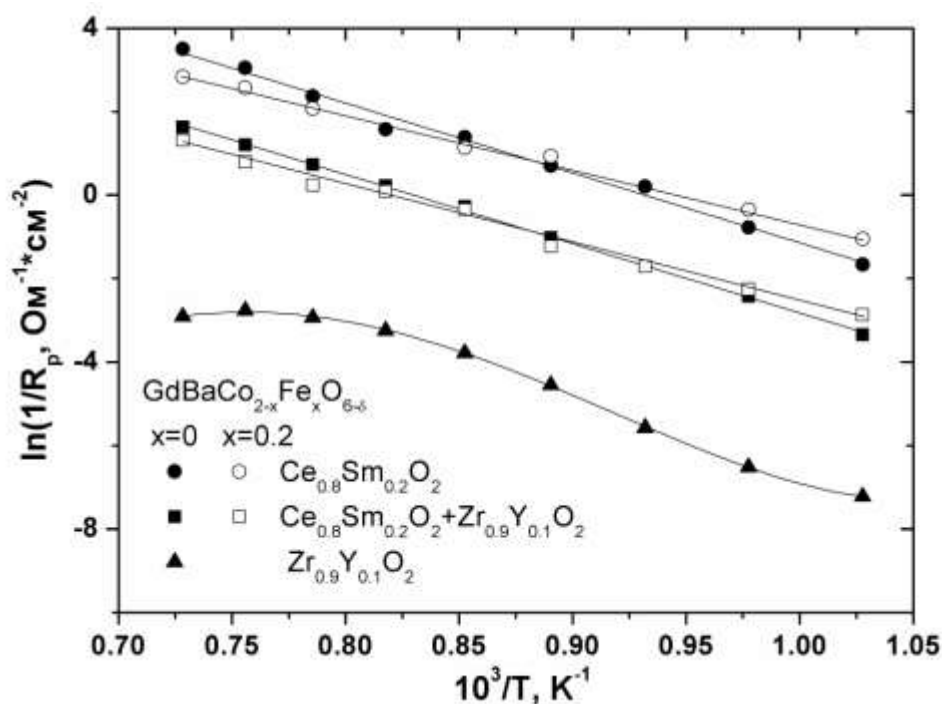


Рисунок 3.7. Поляризационное сопротивление катодов  $GdBaCo_2O_{5.5}$  в зависимости от температуры.

Кроме того, видно, что нанесение защитного слоя  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  на поверхность электролита  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$  существенно понижает поляризационное сопротивление, что позволяет применять электроды из  $GdBaCo_2O_{5.5}$  в традиционных топливных элементах с циркониевым электролитом при условии наличия защитного слоя  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ .

На Рисунке 3.8 приведено сравнение электрохимических характеристик  $GdBaCo_2O_{5.5}$  и традиционного катода  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ , которое показывает, что поляризационное  $GdBaCo_2O_{5.5}$  ниже, чем у традиционно используемого манганита  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ , и подтверждает перспективность двойного перовскита, как материала катода ТОТЭ.

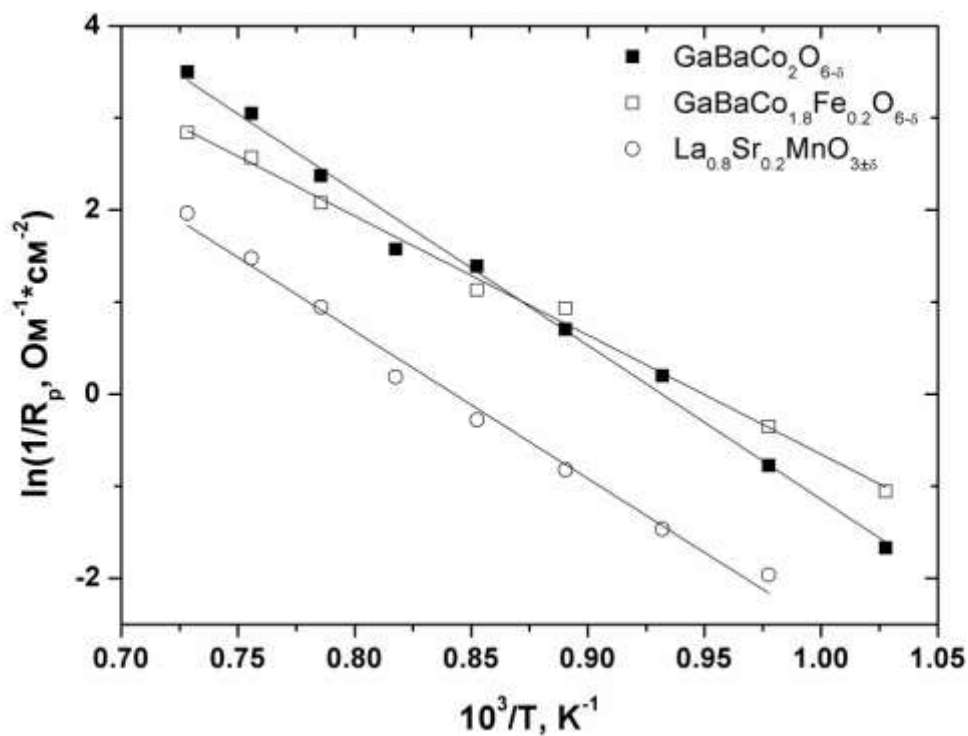


Рисунок 3.8. Сравнение поляризационного сопротивления катодов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  в паре с электролитом  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ .

Типичный топливный элемент, изготовленный описанным выше способом, давал мощность до  $200 \text{ мВт/см}^2$  при напряжении разомкнутой цепи  $1.05 \text{ В}$  при  $850^\circ\text{C}$  и электролите  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  (Рис. 3.9).

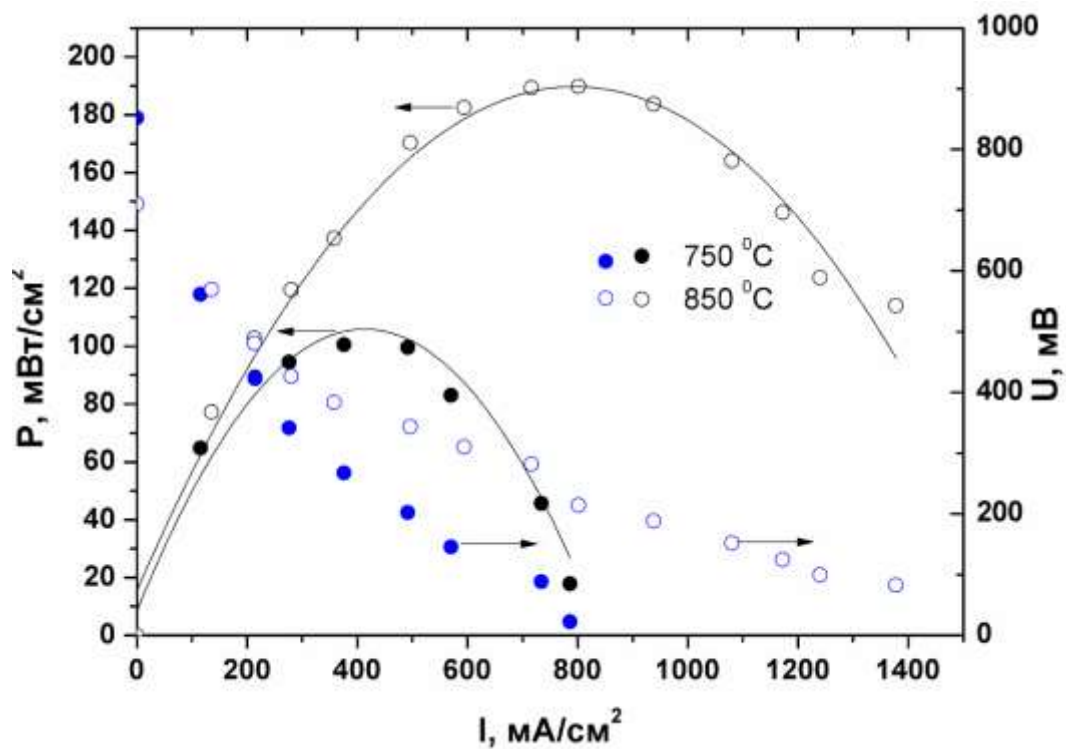


Рисунок 3.9. Характеристики ТОТЭ с электролитом  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  и катодом  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

### **3.2. Испытание мембран для конвертора природного газа с оценкой эффективности работы на полноту конверсии и стабильности работы во времени**

Для изготовления опытных образцов мембран для конвертора природного газа выбраны ферриты лантана-стронция, допированные никелем, следующего состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.2$ ;  $y=0.1, 0.2$ ).

Исходные порошки мембранных материалов синтезированы методом полимерно-солевых композиций с использованием растворов нитратов соответствующих металлов, в качестве топлива и комплексообразователя выступал поливиниловый спирт (ПВС) марки 11/2. Растворы нитратов металлов смешивали в стехиометрическом отношении, добавляли рассчитанное количество 10% раствора ПВС и упаривали полученный гомогенный раствор в фарфоровой чашке до суха. При дальнейшем нагревании сухой остаток в чашке пиролизуются. Полученный порошкообразный продукт отжигали при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Дисперсность полученных порошков изучена методом лазерной дифракции на приборе SALD-7101.

Процесс изготовления мембран включал следующие стадии:

Прессование соответствующего порошка в диски диаметром 20 мм при давлении 40 МПа;

Спекание спрессованных дисков при температурах  $1200 - 1400^\circ\text{C}$  в течение суток.

Испытание мембран для конвертора природного газа проводили путём измерения кислородопроницаемости газоплотных образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.2$ ;  $y=0.1, 0.2$ ), в стационарных условиях. Результаты измерений описаны в соответствующем разделе предыдущего промежуточного отчета.

#### **Определение равновесного состава компонентов при конверсии метана**

Основным управляющим параметром процесса дозированного окисления метана является значение активности молекулярного кислорода в газовой фазе, задаваемое с помощью кислородпроводящей керамической мембраны. Выбор активности кислорода в качестве управляющего параметра позволяет рассматривать процесс конверсии как гомогенный и не учитывать индивидуальные характеристики мембраны. Для реализации последующих расчётов будем полагать, что окисление метана на поверхности идёт в равновесных условиях, т.е. будем рассматривать реакционную смесь как равновесную.

Процессы окисления, происходящие при контролируемой подаче кислорода в реакционную смесь, являются экзотермичными, что является преимуществом по сравнению с гомогенным методом безкислородного реформинга. С практической точки зрения представляют интерес температуры в интервале  $1000-1200\text{ K}$  и общее давление, равное атмосферному. В этих условиях можно пренебречь потенциальным взаимодействием между компонентами газовой смеси и считать компоненты идеальными газами.

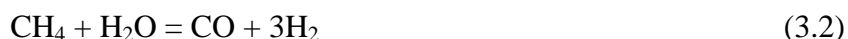


Для нахождения равновесного состава системы  $k$  химических реакций при постоянных температуре и давлении аналитическим способом необходимо найти минимум энергии Гиббса. В рассматриваемом нами случае можно получить явное выражение для энергии Гиббса системы. В общем виде его можно представить следующим образом:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i (\mu_i^0(T) + RT \ln p_i(P)) \quad (3.1)$$

где  $n_i$  и  $p_i = \frac{n_i}{n_{gas}} P$  – количество вещества (число моль)  $i$ -го компонента и его парциальное давление соответственно;  $n_{gas}$  – количество вещества компонентов, получаемое суммированием количеств всех газообразных компонентов системы.

Степень протекания реакций выразим с помощью вектора  $\xi = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k]$  в базисе, построенном на единичных глубинах протекания реакций. Каждая компонента этого вектора есть глубина протекания соответствующей реакции. Таким же образом определим вектор количеств веществ  $n$ . Количества веществ компонентов линейно связаны между собой, поэтому для поиска равновесия в базисе  $n$  необходимо найти условный минимум функции энергии Гиббса. Количества веществ и координаты химических реакций связаны между собой как  $n = n_0 + M\xi$ . Поскольку набор реакций всегда можно выбрать таким, что их координаты будут взаимно независимы, то равновесию в координатах глубин реакций соответствует безусловный минимум, и в данном случае задачу удобнее решать именно в этом базисе. Для моделирования процесса парциального окисления метана можно выбрать следующие четыре взаимно независимые реакции:



Химические реакции могут быть описаны с помощью матрицы, в которой каждая строка содержит коэффициенты реакции, а столбцы матрицы соответствуют компоненту:

$$\begin{array}{ccccccc} C_s & H_2 & O_2 & CH_4 & CO & CO_2 & H_2O \\ \left[ \begin{array}{ccccccc} 0 & 3 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & -2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{реакция (2)} \\ \text{реакция (3)} \\ \text{реакция (4)} \\ \text{реакция (5)} \end{array} \end{array} \quad (3.6)$$

Тогда, умножением вектора-строки  $\xi$  на эту матрицу и сложением с вектором начальных количеств веществ  $n_0 = [0 \ 0 \ 2 \ 1 \ 0 \ 0 \ 1]$ , получим искомое выражение связи  $n$  и  $\xi$ :

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} -\xi_4 \\ 3\xi_1 + \xi_2 - \xi_3 - 2\xi_4 \\ -\frac{1}{2}\xi_3 + 2 \\ -\xi_1 + \xi_4 + 1 \\ \xi_1 - \xi_2 \\ \xi_2 \\ -\xi_1 - \xi_2 + \xi_3 + 1 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Подставив найденные  $n_i(\xi)$  в уравнение (3.1), получим явное выражение для энергии Гиббса как функции координат реакций:

$$G(\xi) = \sum_{i=1}^k n_i(\xi) \left( \mu_i^0(T) + RT \ln \left( \frac{n_i(\xi)}{n_{gas}(\xi)} P \right) \right) \quad (3.8)$$

Стандартный химический потенциал компонентов как функция температуры  $\mu_i^0(T)$  может быть вычислен очевидным способом при известных термодинамических свойствах  $C_p(T)$ ,  $\Delta H_f^0$ ,  $S^0$  компонентов.

Минимум функции (3.8) при заданных параметрах  $P, T$  и начальном составе соответствует равновесным значениям координат реакций при этих параметрах, а поскольку известна связь  $\mathbf{n}$  и  $\xi$ , то можно определить равновесный состав. Минимизацией функции Гиббса при различных значениях параметров (парциальное давление кислорода  $p_{O_2}$ ,  $T$ ) получается численная зависимость равновесного состава от этих параметров. Если в моделируемой системе присутствуют конденсированные соединения или соединения, активность которых задаётся постоянной (в данном случае кислорода), то в выражение (3.8) вместо  $\frac{n_i(\xi)}{n_{gas}(\xi)} P$  подставляются соответствующие значения давлений. Такой подход даёт возможность исследовать равновесие в гетерогенной системе. В качестве параметра в модели присутствует также состав исходной смеси, поэтому можно найти зависимость равновесных составов от начальных количеств веществ  $\mathbf{n}_0$ .

Математическая часть задачи заключается в её формализации, которая позволяет составлять выражение для энергии Гиббса (3.8) в общем виде, исходя из значений термодинамических характеристик веществ, условий и набора химических реакций, и последующей минимизации полученной функции. Оба этапа: формализация и минимизация функции при различных параметрах проведены в математической среде Maple 9.

Минимум энергии Гиббса может быть найден несколькими способами. Наиболее очевидный способ состоит в поиске таких значений координат реакций, при которых выполняется необходимое условие существования минимума, то есть – решении системы  $k$  уравнений:

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_1} \right)_{T,P} = 0 \\ \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_2} \right)_{T,P} = 0 \\ \dots \\ \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_k} \right)_{T,P} = 0 \end{cases} \quad \text{или кратко } \nabla G_{T,P} = 0 \quad (3.9)$$

Каждая из частных производных имеет следующий вид:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^k (A_{ij} \ln(R_i(\xi)P) + B_{ij} R_i(\xi)) + C_{ij}, \quad (3.10)$$

где  $A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}$  - некоторые константы,  $R_i(\xi)$  - рациональные дроби.

Решением системы уравнений (3.9) равновесный состав может быть найден лишь для простых систем, например, для системы реакций (3.2) и (3.3), для которой приведен трехмерный график  $G(\xi_1, \xi_2)$  (Рис. 3.10).

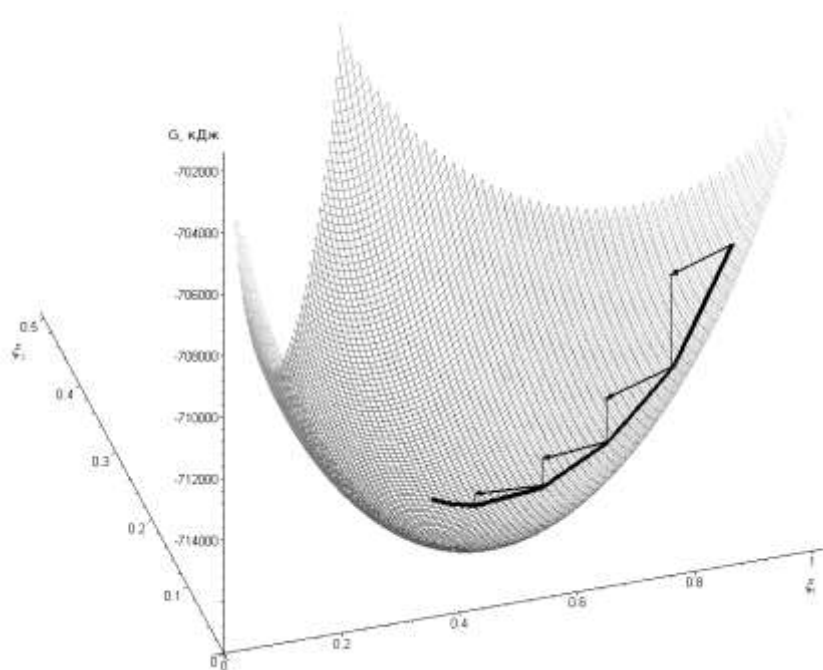


Рисунок 3.10. Поверхность энергии Гиббса  $G(\xi_1, \xi_2)$ , полученная методом минимизации наискорейшего спуска для системы двух реакций (3.2) и (3.3). Стрелки представляют собой изменения координат в ходе итераций.

В случае более сложных систем, состоящих из трех и более реакций, искать минимум решением системы (3.9) не рационально. В этом случае более результативно искать минимум каким-либо из численных методов минимизации, например, градиентным, сопряженных градиентов и т.д. В зависимости от решаемой задачи наиболее оптимальный метод расчета, как правило, разли-

чен. Если химические реакции системы не сильно различаются энергетически, минимум находится быстро при выборе одного из градиентных способов. В случае сильно энергетически различных реакций применение градиентных способов ведет к сильному уменьшению шага и, соответственно, к увеличению времени расчета. Для таких систем наиболее эффективным способом из простых является покоординатный спуск. Для нахождения градиента могут быть использованы явные выражения (3.10).

Метод, использованный в настоящей работе, как и другие численные методы поиска минимума, дает координаты одного из локальных минимумов. Можно показать, что в рассматриваемой модели системы реакций (3.2-3.5) с принятыми приближениями существует только один минимум энергии Гиббса, поэтому применение любого из методов минимизации в случае удовлетворительного времени вычисления достаточно для решения задачи.

Количество шагов необходимое для нахождения минимума также зависит от выбранной исходной точки и набора исследуемых реакций. Набор реакций для увеличения скорости расчёта целесообразно задать таким, чтобы энергии отдельных реакций были как можно меньше по абсолютной величине. В расчёте зависимостей равновесного состава от параметра ( $p_{O_2}$ ,  $T$ ) в качестве начальной точки при поиске минимума при каждом последующем значении параметра использовалось решение при предыдущем значении параметра. Задача о поиске минимума энергии Гиббса для систем с указанными выше приближениями в данной работе решена в общем виде, способ решения может быть применен для расчета равновесий других подобных систем.

На Рисунках 3.11-3.13 представлены рассчитанные графики зависимостей состава продуктов дозированного окисления метана от парциального давления кислорода на мембране для температур: 1000 K, 1100 K, 1200 K, соответственно, для состава исходной смеси метана и воды в соотношении 1:1 и для температуры 1100 K – для состава 3:1 (Рис. 3.14). Исходные термодинамические данные для расчёта взяты из [49]. Из графиков видно, что зависимость содержания компонента, который имеет наибольшее практическое значение – водорода, имеет максимум. При более высоких температурах этот максимум смещается в область меньшего парциального давления кислорода и одновременно с этим становится шире.

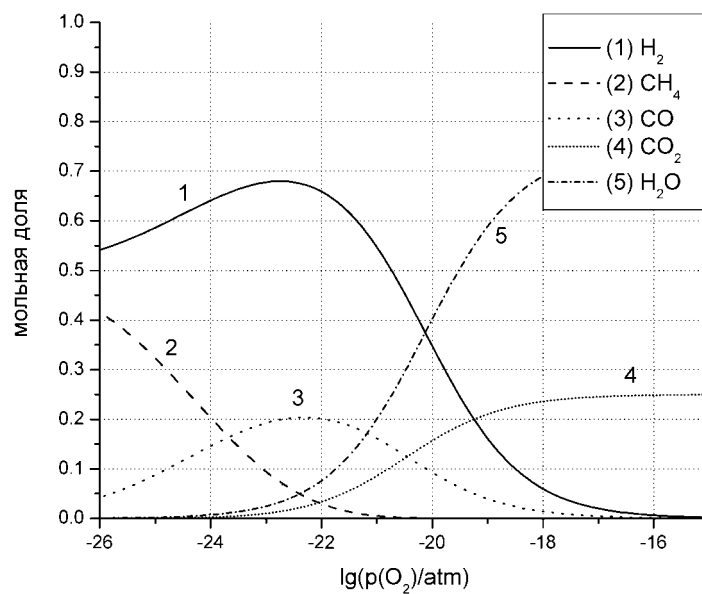


Рисунок 3.11. Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$  равном 1:1 и температуре 1000 К.

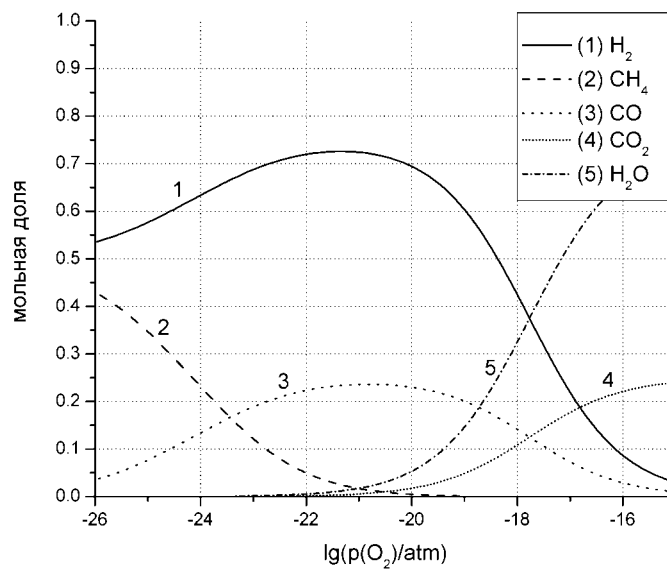


Рисунок 3.12. Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$  равном 1:1 и температуре 1100 К.

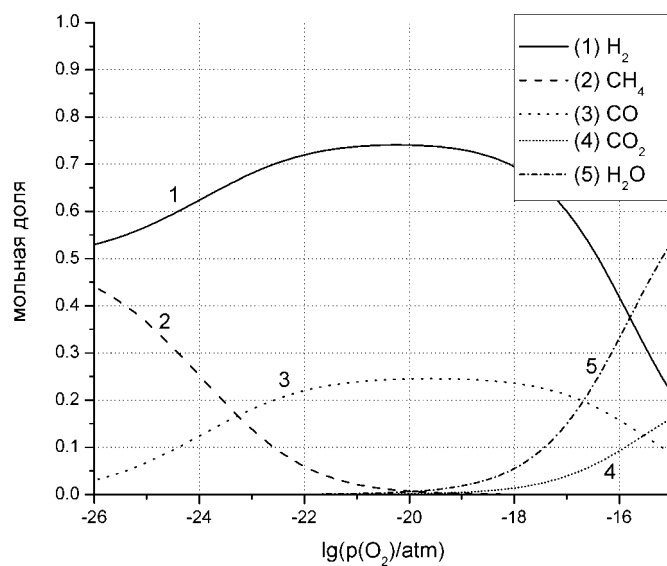


Рисунок 3.13. Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$  равном 1:1 и температуре 1200 К.

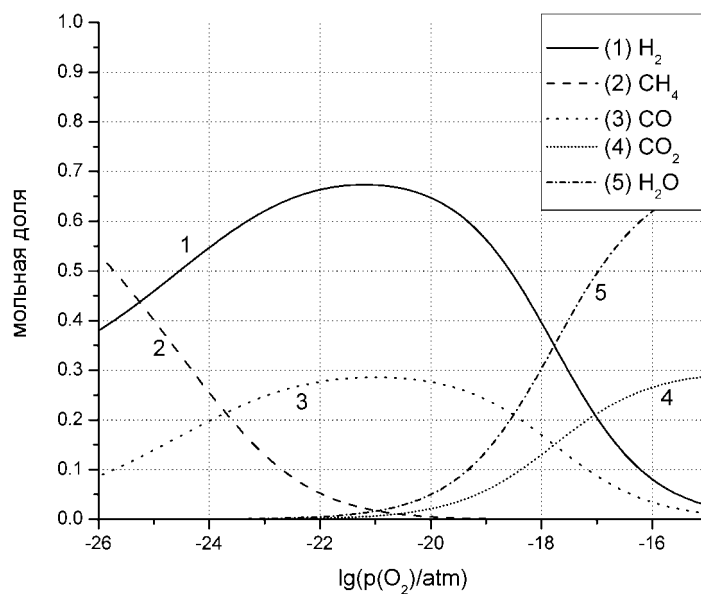


Рисунок 3.14. Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$  равном 3:1 и температуре 1100 К.

#### **4. Разработка и апробация методов измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения и создание установки для проведения измерений**

Измерение основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения проводилось в два последовательных этапа. Сначала оценивалось качество полученных доменных структур, а затем измерялись основные параметры преобразователей.

Для тестирования полученных периодических доменных структур использовалась оптическая и сканирующая зондовая микроскопии. Эти методы обладают высоким пространственным разрешением, но оба метода дают информацию практически только о доменной структуре на поверхности, в то время, как для генерации второй гармоники используется доменная структура, расположенная в объеме пластины. Поэтому наиболее точным методом тестирования качества полученных доменных структур с точки зрения преобразования длины волны лазерного является непосредственное измерение основных параметров, характеризующих генерацию второй гармоники в оптических элементах, изготовленных из пластин ниобата лития с периодической доменной структурой.

Для изготовления оптических элементов, предназначенных для генерации второй гармоники, вырезалась часть пластины с полученной приложением электрического поля доменной структурой. Затем проводилась оптическая полировка торцов полученного фрагмента пластины, параллельных кристаллографической оси Y (параллельно полосовой доменной структуре). Следует отметить, что при этом необходимо обеспечить следующее качество обработки поверхности: параллельность противоположных поверхностей и их отклонение от кристаллографической плоскости не хуже 5 угловых минут, плоскостность не хуже  $\lambda/4$ .

Для резки и полировки рабочих поверхностей использовалось следующее оборудование. Алмазная дисковая и проволочная пила, Model 15, Logitech, Великобритания, а также станок для прецизионной шлифовки и полировки, PM5, Logitech, Великобритания. Финишная обработка поверхностей проводилась на станке PM5 с использованием технологии химико-механической полировки, которая позволяла достичь субнанометровой шероховатости обрабатываемых поверхностей.

Принципиальная схема разработанной и созданной автоматизированной экспериментальной установки для измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения (параметров преобразования) показана на Рисунке 4.1. Следует отметить ряд конструктивных особенностей. Оптимизированная конструкция держателя и размеры элемента Пельтье, используемого для термостатирования оптического элемента, обеспечили возможность одновременного измерения характеристик нескольких оптических элементов в автоматическом режиме. Механизированный транслятор, подключенный к контроллеру перемещений позволил измерять зависимость эффективности преобразования длины волны излучения от параметров фокусировки.

Для сокращения времени, затрачиваемого на измерение характеристик оптического элемента, использован дополнительный фотодиод для определения однородности преобразования при двумерном сканировании, время отклика которого существенно меньше, чем измерительной головки.

Двумерное сканирование осуществлялось по набору вертикальных профилей по толщине. Каждый профиль состоит из определенного числа точек, в которых с помощью измерителя мощности или фотодиода измерялась мощность излучения второй гармоники. В зависимости от используемого преобразователя программно выбирались времена задержек перед снятием показаний в каждой точке, а также между сканированием последовательных профилей.

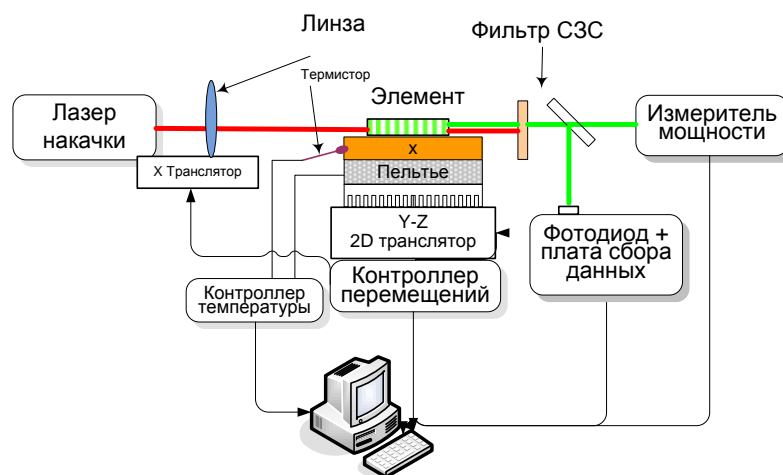


Рисунок 4.1. Схема разработанной автоматизированной экспериментальной установки для измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения.

В качестве источника накачки использовался лазер, излучающий когерентное монохроматическое излучение в ближней инфракрасной (ИК) области оптического спектра. В зависимости от типа периода доменной структуры и типа проводимых измерений использовались различные типы лазеров: твердотельные лазеры с диодной накачкой (DPSS), работающие в импульсном или непрерывном режиме излучения или ИК лазерные диоды, в том числе с оптоволоконным выводом излучения. В Таблице 4.1 приведены основные характеристики использованных лазеров накачки.

Для определения температурной зависимости эффективности преобразования оптимально использование непрерывных DPSS лазеров, обладающих высоким качеством пучка и малой спектральной шириной.

Для определения максимального значения коэффициента преобразования использовались импульсные DPSS лазеры, поскольку в приближении малой эффективности коэффициент преобразования пропорционален пиковой плотности мощности излучения.

Использование лазерных диодов было вынужденной мерой при необходимости проводить тестирование оптических элементов, рассчитанных на преобразование излучения с длиной волны, для которой отсутствуют доступные твердотельные лазеры.



Таблица 4.1. Основные характеристики использованных лазеров накачки.

№	Тип лазера, производитель, модель	Длина волны накачки $\lambda$ , нм	$\lambda/2$ , нм	Тип излучения	Средняя мощность /энергия импульса	Частота следования импульсов
1.	DPSS, Suwtech DPIR-2500	1064	532	непрерывный	500 мВт	---
2.	DPSS, Лазер-Компакт, DTL-324QT	1064	532	импульсный, 10 нс	100 мВт/ 100 мкДж (на частоте 1 кГц)	0-10 кГц
3.	DPSS, Shanghai Dream Lasers, SLD-946-LM-200	946	476	непрерывный	200 мВт	---
4.	Диодный лазер с волоконным выводом излучения, JDSUniphase	976	488	непрерывный	300 мВт	---
5.	DPSS микрочиплазер RL1QG-29	946	476	импульсный, 1 нс	100 мВт/ 10 мкДж	10 кГц
6.	DPSS микрочиплазер RL1QG-28	1064	532	импульсный, 1 нс	250 мВт/ 25 мкДж	10 кГц

Следует отметить, что для преобразования необходимо использовать линейно поляризованное излучение. Поэтому для неполяризованных лазеров накачки излучение предварительно пропускалось через поляризатор для выделения вертикально поляризованной компоненты, для которой проводился расчет условий квазифазового синхронизма.

С помощью линзы лазерное излучение фокусировалось на рабочий торец тестируемого оптического элемента, который располагался таким образом, чтобы полосовая доменная структура была ориентирована перпендикулярно падающему излучению. Для улучшения пространственного распределения излучения лазерных диодов использовалась система линз для коллимации и последующей фокусировки излучения.

Для определения эффективности преобразования измерителями мощности Gentec-EOSolo или OphirLaserStar измерялась мощность излучения второй гармоники. В зависимости от предельной мощности излучения использовались с фотодиодная или тепловая измерительные головки. Для фильтрации прошедшего через оптический элемент ИК излучения накачки использовался фильтр, изготовленный из оптического стекла СЗС-21.

Тестируемый оптический элемент был закреплен в медном держателе, установленном на термоэлектрическом элементе Пельтье. Другая сторона элемента Пельтье находилась на теплоотводящем радиаторе.

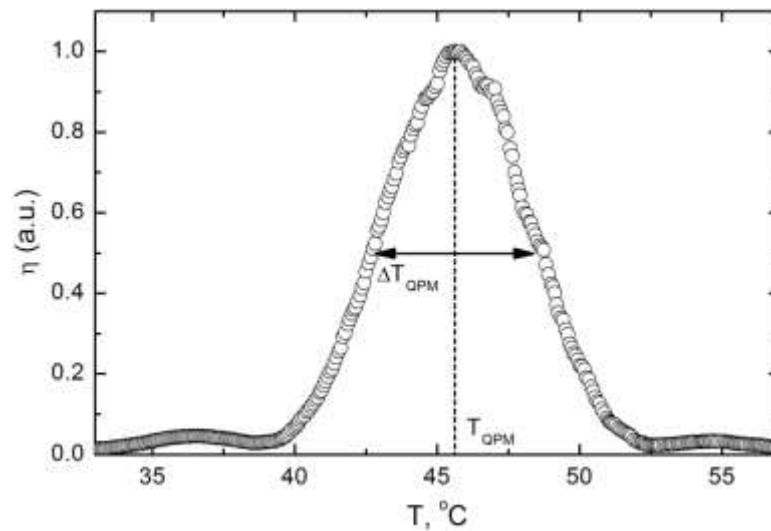


Рисунок 4.2. Температурная зависимость эффективности преобразования ИК излучения DPSS лазера с длиной волны 1064 нм в зеленый свет (532 нм). Образец с доменной структурой MgO:LN длиной 5 мм с периодом 6.95 мкм.  $T_{QPM}$  – температура квазифазового синхронизма,  $\Delta T_{QPM}$  – полуширина температурной зависимости.

Управление температурой элемента осуществлялось за счет контроллера температуры ThorlabsTED-350IEEE с PID обратной связью. В качестве датчика с отрицательным температурным коэффициентом был использован термистор, закрепленный в медном держателе. Подключение контроллера к персональному компьютеру через интерфейс IEEE-488.2 позволяло программно устанавливать необходимую температуру элемента, а также проводить его нагрев или охлаждение с заданной скоростью в температурном диапазоне от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+100^{\circ}\text{C}$  с максимальной скоростью изменения температуры  $5^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Созданная система позволяла обеспечить точность стабилизации температуры до  $0.01^{\circ}\text{C}$ .

Типичный вид температурной зависимости эффективности преобразования ИК излучения DPSS лазера с длиной волны 1064 нм в зеленый свет с длиной волны 532 нм образца длиной 5 мм приведен на Рисунке 4.2.

Температура, соответствующая максимуму коэффициента преобразования (температура квазифазового синхронизма), является важным параметром, поскольку для практического применения обычно необходимо, чтобы рабочая температура лежала в определенном диапазоне, как правило, от  $30^{\circ}\text{C}$  до  $70^{\circ}\text{C}$ . Полуширина температурной зависимости определяет необходимые требования к стабильности поддержания температуры и ее однородности. Следует отметить, что именно полуширина температурной зависимости является показателем качества доменной структуры. Увеличение пространственной неоднородности доменной структуры приводит к увеличению ширины измеренной температурной зависимости по сравнению с расчетной величиной.

Для проведения автоматизированного тестирования пространственного распределения эффективности преобразования оптический элемент контролируемо перемещается в плоскости, перпендикулярной направлению пучка. Прецизионное дискретное перемещение происходит за счет

использования моторизованных подвижек с шаговыми двигателями, подключенных к контроллеру перемещений, который управляется программно с помощью персонального компьютера. Реализована возможность одномерного и двумерного сканирования сфокусированным лазерным пучком по поверхности рабочего торца оптического элемента для определения пространственного распределения эффективности преобразования и рабочей апертуры по толщине. Точность позиционирования оптического элемента составляет 1.25 мкм при максимальной скорости перемещения около 1 мм/с.

Типичные результаты измерения пространственного распределения эффективности преобразования для генерации второй гармоники с длиной волны 532 нм (период доменной структуры 6.95 мкм) приведены на Рисунке 4.3.

Измерения, проведенные при одномерном сканировании вдоль полярной оси  $Z$  (Рис. 4.3а), позволили определить рабочую апертуру - полуширину зависимости эффективности преобразования по глубине. Анализ результатов двумерного сканирования (Рис. 4.3б) позволил определить, что для исследованного образца апертура изменялась в пределах от 300 мкм до 500 мкм, что достаточно для эффективной генерации второй гармоники сфокусированного пучка, а также позволяет без предварительной фокусировки эффективно преобразовывать пучки с диаметром менее 200 мкм.

Все компоненты экспериментальной установки интегрированы в единую измерительную систему (Рис. 4.4) и управляются с помощью специально разработанного программного обеспечения, созданного в среде National Instruments LabVIEW (Рис. 4.5). Таким образом, разработанная и изготовленная экспериментальная установка не только позволяет автоматически измерять основные рабочие характеристики большого количества оптических элементов, но и сохраняет результаты измерений в структурированном виде.

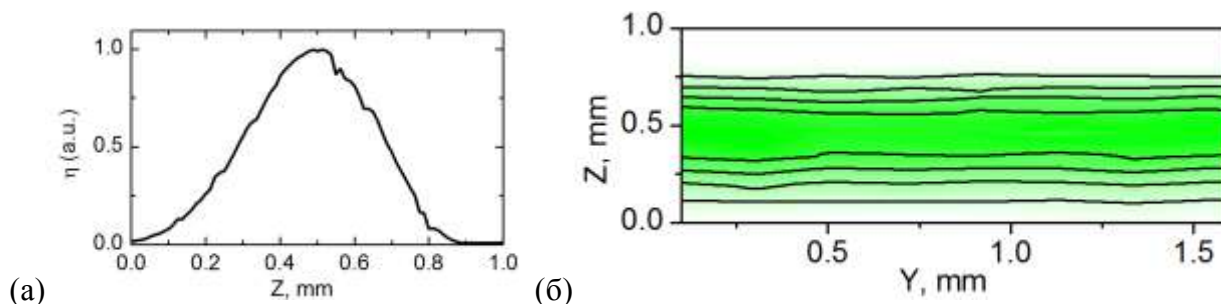


Рисунок 4.3. Результаты измерения однородности эффективности преобразования.  
а) одномерное сканирование вдоль  $Z$ ;  
б) двумерное сканирование в плоскости  $YZ$ .  
Контурные соответствуют значениям нормированной эффективности 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 от максимального значения.

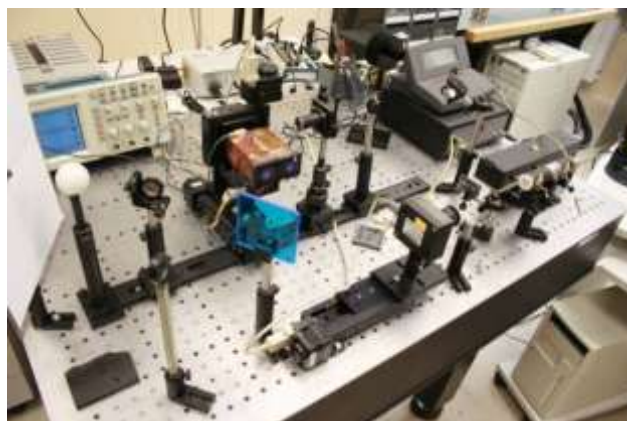


Рисунок 4.4. Внешний вид автоматизированной экспериментальной установки для измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения.

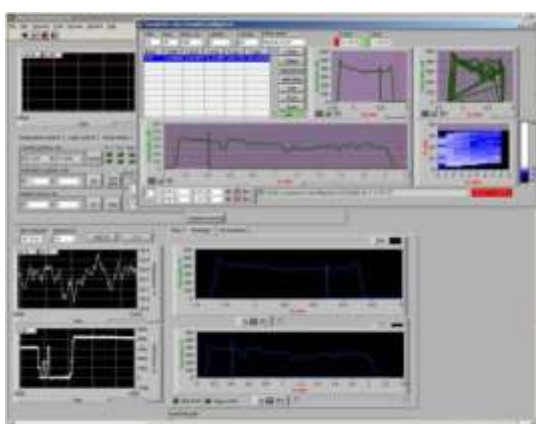


Рисунок 4.5. Внешний вид рабочего окна управляющей программы автоматизированной экспериментальной установки для измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения.

В результате проведенного измерения температурных зависимостей параметров преобразования с помощью непрерывных лазеров накачки определены температура синхронизма и полуширина температурной зависимости. Для непрерывного лазера накачки с длиной волны 1064 нм и выходной мощностью 300 мВт коэффициент преобразования при генерации второй гармоники с длиной волны 532 нм составил около 0.1%, поскольку плотность мощности излучения в данном случае мала. Тем не менее, такие структуры могут быть использованы для эффективного преобразования излучения непрерывных лазеров при увеличении плотности излучения накачки за счет установки оптического элемента с периодической доменной структурой непосредственно в резонатор лазера или во внешний резонатор.

Естественно, что при использовании импульсного лазера эффективность преобразования существенно увеличивается. Так при использовании импульсного лазера №1 (Таблица 4.1) с выходной мощностью около 100 мВт была получена эффективность преобразования до 35% на оптическом элементе длиной 5 мм. Перспективным является также применение лазеров с короткими импульсами. Так, например, на микрочип лазере №6 (Таблица 4.1) со средней выходной мощностью около 250 мВт достигнута эффективность преобразования до 60%.

Основные характеристики преобразователей длины волны лазерного излучения и методы их измерения представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2. Основные характеристики элементов преобразования длины волны и методы их измерения.

№	Характеристика	Метод
1	Геометрические размеры	Оптическая микроскопия
2	Оптимальная рабочая температура, $T_{QPM}$	Температурная зависимость эффективности преобразования излучения непрерывного маломощного ИК лазера (Рис. 4.2).
3	Полуширина температурной зависимости $\Delta T_{QPM}$	Температурная зависимость эффективности преобразования излучения непрерывного маломощного ИК лазера (Рис. 4.2).
4	Относительная эффективность преобразования в режиме непрерывного излучения малой мощности $\eta_{low}$	Эффективность преобразования излучения маломощного непрерывного ИК лазера при оптимальной температуре. Сравниваются относительные значения, измеренные в идентичных условиях для различных элементов, поскольку абсолютные значения зависят от всех параметров лазера и параметров фокусировки излучения.
5	Эффективность преобразования в режиме истощения накачки $\eta_m$	Из эффективности преобразования излучения импульсного твердотельного лазера (при оптимальной температуре).
6	Оптимальное фокусное расстояние, $f_0$	Из зависимости эффективности преобразования излучения от положения и фокусного расстояния линзы.
7	Однородность в плоскости рабочего торца	Из зависимости эффективности преобразования от положения пучка накачки на рабочем торце элемента с помощью двумерного сканирования элементом (Рис. 4.3).
8	Однородность по толщине и рабочая апертура $w$ .	Рабочая апертура – полуширина зависимости эффективности преобразования по толщине (из результатов двумерного сканирования) (Рис. 4.3).

Размеры оптических элементов измерялись с помощью измерительного оптического микроскопа. Наиболее важным параметром является длина элемента, которая определяет эффективность преобразования и параметры фокусировки излучения накачки, необходимые для получения максимальной эффективности.

Измерение эффективности выполнялось в двух различных режимах преобразования:

**1. Режим без истощения накачки.** Этот режим преобразования был реализован при использовании непрерывного термостабилизированного твердотельного лазера небольшой мощности (около 300 мВт). Он характеризуется малым коэффициентом преобразования ( $< 10\%$ ) за счет малой плотности мощности исходного излучения, поэтому можно считать, что эффективность генерации однородна по кристаллу и возможно сравнение экспериментально измеренных и теоретиче-

ски рассчитанных характеристик элементов. Этот режим является наиболее удобным для измерения температурной зависимости и измерения однородности.

**2. Режим существенного истощения накачки.** Этот режим был реализован при применении импульсного твердотельного лазера с диодной накачкой (мощность 100 мВт, частота 10-15 кГц, длительность импульса 1-10 нс). В таком режиме эффективность преобразования достигает 60-70%, что вызывает более неоднородное распределение плотности мощности излучения накачки по длине оптического элемента. Этот режим применялся для оценки работы оптических элементов.

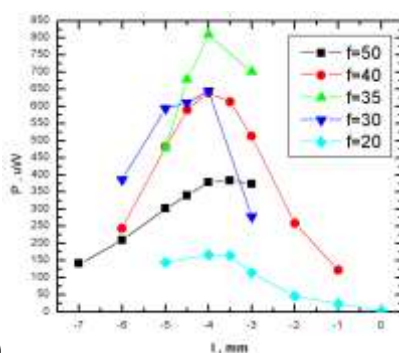
При расчете эффективности  $\eta = P_{2\omega}/P_{\omega}$  учтено влияние отражений на оптических компонентах, гранях элемента, частичного поглощения излучения в фильтре, а также направление поляризации излучения накачки.

Для реализации двух режимов преобразования в оптических элементах для генерации зеленого света использовались две модели лазеров накачки, основные характеристики которых приведены в Таблице 4.3.

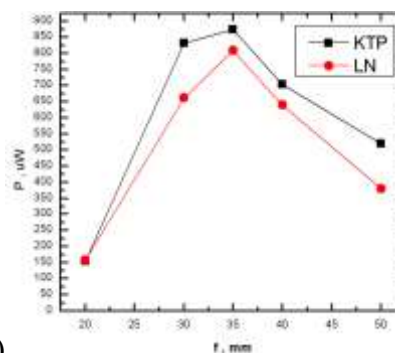
Была исследована зависимость эффективности генерации второй гармоники от параметров фокусировки излучения накачки в оптический элемент (фокусное расстояние линзы, диаметр и длина перетяжки, расстояние от линзы до входного торца элемента). Показано, что для заданных параметров лазера и элемента имеется оптимальное фокусное расстояние фокусирующей линзы, при котором удастся получить максимальную эффективность преобразования (Рис. 4.6).

Таблица 4.3. Модели лазеров накачки.

№	Тип лазера, модель	Длина волны $\lambda$ , нм	$\lambda/2$ , нм	Тип излучения	Средняя мощность/энергия импульса	Режим преобразования
1	DPSS, Suwtech DPIR-2500	1064	532	непрерывный	До 500 мВт	Без истощения накачки
2	DPSS, Лазер-Компакт DTL-324QT	1064	532	импульсный, 10 нс, 0-10 кГц	100 мВт/100 мкДж (на частоте 1 кГц)	С истощением накачки



(а)



(б)

Рисунок 4.6. (а) Зависимость мощности излучения от расстояния до фокуса для линз с разным фокусным расстоянием; (б) зависимость максимальной мощности второй гармоники от фокусного расстояния линз.

## 5. Изготовление макетов преобразователей длины волны лазерного излучения на основе ниобата лития с периодической доменной структурой и измерение их основных характеристик

### 5.1. Изготовление макетов преобразователей длины волны лазерного излучения

Предложенная комплексная технологии создания периодических доменных структур была использована для изготовления макетов преобразователей (опытных образцов оптических элементов) на основе  $\text{MgO:LN}$  с периодической микродоменной структурой для получения зеленого света с длиной волны 532 нм методом генерации второй гармоники.

Процесс изготовления опытных образцов оптических элементов для преобразования длины волны лазерного излучения на основе кристаллов ниобата лития с периодической доменной структурой состоял из пяти основных этапов (Рис. 5.1).

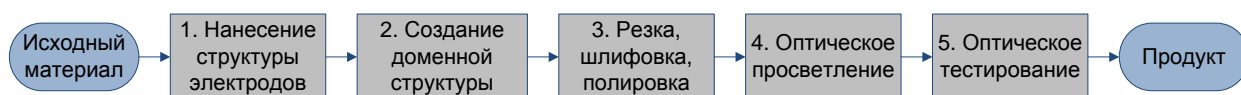


Рисунок 5.1. Основные этапы процесса изготовления опытных образцов оптических элементов для преобразования длины волны лазерного излучения.

Для изготовления опытных образцов оптических элементов использовались пластины ниобата лития, легированного  $\text{MgO}$  с концентрацией 5 моль процентов, толщиной 1 мм и диаметром 76 мм, производства YamaJu Ceramics, Япония. Пластины были вырезаны перпендикулярно полярной оси кристалла. Обе поверхности были отполированы производителем с отклонением толщины от номинального значения не более чем на 1 мкм.

**1. Нанесение периодической структуры полосовых электродов.** Система металлических электродов в виде периодических полос с периодом 6.95 мкм наносилась с помощью фотолитографии в условиях чистого производственного помещения (Рис. 5.2). Рисунок электродов формировался на поверхности пластины с помощью контактной фотолитографии методом lift-off (взрывной литографии). Полосы электродов были ориентированы строго вдоль  $Y$  кристаллографического направления.





Рисунок 5.2. Создание системы металлических электродов с помощью фотолитографии в условиях чистого производственного помещения.

**2. Создание доменной структуры.** Периодическая доменная структура создавалась с помощью облучения поверхности пластины с периодической структурой аппликаций (электродов) импульсным инфракрасным лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм. Использовалась лазерная система для обработки материалов VL-300/40 (ЦЛТ, Санкт-Петербург) с CO<sub>2</sub> газовым лазер, работающим в импульсно-периодическом режиме. Средняя мощность генерируемого излучения составляла 40 Вт при длительности импульсов около 100 нс и частоте повторения до 5 кГц. Система перемещения лазерной головки обеспечивала точность позиционирования 25 мкм при максимальной скорости перемещения 1,8 м/с.

В результате облучения под полосовыми аппликациями формировались приповерхностные домены (Рис. 5.3а). При многократном воздействии импульсами лазерного излучения плотность образующихся приповерхностных доменов существенно увеличивалась (Рис. 5.3б).

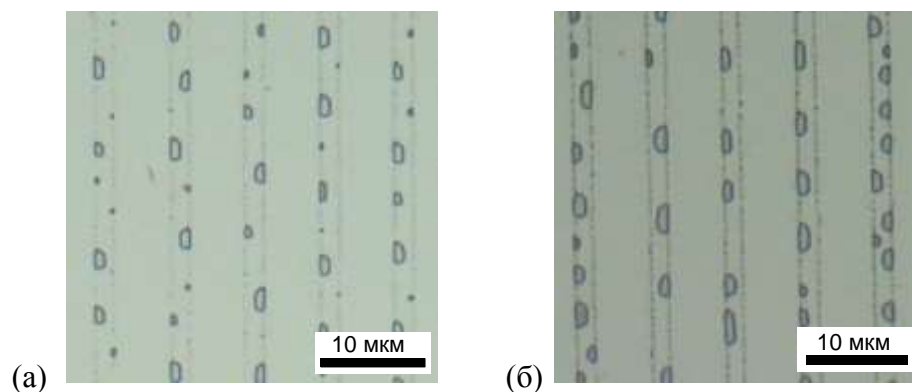


Рисунок 5.3. Приповерхностные домены, образовавшиеся под полосами периодического электрода при (а) воздействии одиночного импульса лазерного излучения и (б) многократного воздействия.

Далее к электродам прикладывалась программируемая серия однополярных прямоугольных импульсов высокого напряжения. При этом приповерхностные домены разрастались, сливались, и прорастали вглубь пластины, в результате чего формировалась объемная периодическая прецизионная структура, состоящая из периодически расположенных сквозных полосовых доменов, в соответствии с рисунком полосового электрода. Для формирования импульсов электрического поля использовалась многофункциональная плата ввода-вывода National Instruments NI-USB6251. Визуализация импульсов прикладываемого напряжения и электрического тока производилась с помощью цифрового запоминающего осциллографом Tektronix TDS-1002.

Процесс формирования доменной структуры проводился при повышенной температуре, задаваемой с помощью термоконтроллера Овен ТРМ151, управляемого с персонального компьютера через интерфейс АС4. Выход контроллера подключался к твердотельному реле, которое в режиме ШИМ осуществляло подключение/отключение резистивного термостата к регулируемому источнику переменного напряжения – лабораторному автотрансформатору (ЛАТР). Однородность тем-



пературы в термостате контролировалась с помощью мультиметра Арра 63Т с подключенной термодпарой.

Визуализация полученной доменной структуры проводилась с помощью оптической микроскопии фазового контраста и поляризационной микроскопии в проходящем и отраженном свете, а также с помощью сканирующей зондовой микроскопии.

**3. Резка, шлифовка и полировка.** Из пластин с полученными периодическими микродоменными структурами вырезались элементы прямоугольной формы размерами 2x5 мм с длинной стороной, ориентированной вдоль X оси кристалла. При этом домены располагались параллельно торцам элемента.

Торцы элементов шлифовались и полировались для получения поверхностей оптического качества со следующими основными параметрами:

- а) параллельность рабочих поверхностей и их отклонение от кристаллографической плоскости не хуже 5 угловых минут,
- б) плоскостность не хуже  $\lambda/4$ ,
- в) качество обработки поверхности не хуже 20-10 scratch-dig.

Для резки и полировки рабочих поверхностей применялось оборудование производства компании Logitech, Великобритания. В том числе станок для прецизионной шлифовки и полировки PM5 Logitech. Финишная обработка проводилась с использованием технологии химико-механической полировки.

**4. Оптическое просветление.** Заключительная стадия обработки заключалась в нанесении на торцы опытных образцов оптических элементов просветляющего покрытия для длин волн 1064 нм и 532 нм. Методом магнетронного напыления наносились многослойные покрытия на основе окислов металлов. В результате потери на отражение для обеих длин волн не превышали 0,5 %.

Кроме держателей, для определения основных характеристик опытных образцов, в держатели встраивался термистор и вся конструкция монтировалась на Пельтье элемент для контроля температуры. Термистор и Пельтье элемент подсоединялись к контроллеру температуры.

## **5.2. Измерение основных характеристик макетов преобразователей длины волны лазерного излучения**

С использованием разработанного метода проведены измерения основных характеристик опытных образцов рабочих элементов для генерации зеленого света с длиной волны 532 нм. Получены значения оптимальной рабочей температуры элемента, однородности распределения эффективности преобразования (в плоскости рабочего торца кристалла), рабочая апертура по толщине и эффективность преобразования (для конкретного лазера и используемой оптической схемы).

На основе полученных значений основных функциональных параметров составлены индивидуальные паспорта опытных образцов оптических элементов для преобразования длины волны лазерного излучения, приведенные в актах испытаний.

Были проведены измерения основных характеристик оптических элементов с использованием в качестве источников излучения импульсных твердотельных лазеров. При энергии импульса излучения накачки около 50 мкДж, длительности импульсов от 1 до 10 нс и частоте следования импульсов от 10 до 15 кГц был получен коэффициент преобразования более 60%. Полученный результат близок к теоретическому пределу и является демонстрацией исключительно высокого качества полученных опытных оптических элементов.

### **5.3. Доработка технологических приемов изготовления преобразователей длины волны с периодической доменной структурой на основе выявленных зависимостей основных рабочих характеристик от условий формирования периодических доменов**

#### **5.3.3. Определение зависимостей рабочих характеристик элементов от условий переключения**

Проводилось изучение зависимости рабочих характеристик элементов для преобразования длины волны лазерного излучения на основе монокристаллов ниобата лития, легированного MgO (MgO:LN), с периодической доменной структурой от условий переключения поляризации.

Проведенный информационный поиск позволил сформулировать набор основных рабочих характеристик элементов для преобразования длины волны лазерного излучения на основе монокристаллов ниобата лития с периодической доменной структурой.

Среди основных рабочих характеристик наиболее важными для применения являются:

1. Температура синхронизма, при которой наблюдается максимум на температурной зависимости эффективности преобразования;
2. Коэффициент преобразования, представляющий собой отношение выходной и преобразованной мощностей излучения;
3. Пространственная однородность коэффициента преобразования по толщине вдоль полярной оси (вдоль оси Z), которая определяет величину рабочей апертуры;
4. Пространственная однородность коэффициента преобразования по нормали к полярной оси (вдоль оси Y).

Проведем последовательный анализ зависимости указанных рабочих характеристик от условий создания периодической доменной структуры.

**Температура синхронизма** определяется периодом доменной структуры и углом падения излучения накачки по отношению к нормали к рабочей плоскости элемента. Период доменной

структуры задается в процессе фотолитографии до переключения, а угол падения является параметром испытательной установки. Оба параметра никак не связаны с условиями переключения. Поэтому параметры переключения никак не влияют на температуру синхронизма.

**Коэффициент преобразования и его пространственная однородность** являются взаимосвязанными параметрами. Коэффициент преобразования при прочих равных условиях определяется скважностью доменной структуры  $D$  и эффективной длиной взаимодействия  $L$ . В элементе с однородной периодической доменной структурой эффективная длина взаимодействия равна длине области, занимаемой этой структурой. В периодической доменной структуре с дефектами, типа пропусков периода и слияния доменов, эффективная длина взаимодействия и эффективность преобразования существенно уменьшается. Основными источниками появления указанных дефектов структуры являются неправильный подбор параметров переключения, дефекты пластины или дефекты структуры электродов.

При выборе оптимальных условий переключения необходимо подобрать такие параметры процесса, которые дают максимально полное однородное переключение без слияния соседних доменов. Неизбежная пространственная неоднородность параметров переключения в пластинах и неоднородное распределение мест образования зародышей (переключаемых доменов) приводят к длительному процессу росту периодической структуры. Одним из следствий такого формирования периодической структуры является нарушение однородности вдоль оси  $Y$ .

Одной из целей проекта является увеличение однородности образования зародышей за счет использования импульсного лазерного облучения. Рост доменов при переключении системой полосовых электродов преимущественно начинается в местах максимальной величины поля у краев и углов полосовых электродов. Поэтому конфигурация электродов существенно влияет на однородность формирующейся доменной структуры. Таким образом, влияние параметров переключения на однородность образования и роста периодических доменов не является определяющим.

**Скважность периодической доменной структуры  $D$**  определяется как отношение ширины доменов одного знака к периоду структуры. Оптимальным значением для реализации квазифазового синхронизма первого порядка является  $D = 0.5$ . В классических публикациях, посвященных созданию периодических доменных структур в конгруэнтном ниобате лития (CLN), необходимое значение  $D$  получают за счет подбора ширины электродов, амплитуды и длительности импульсов переключающего напряжения. В CLN доменные стенки практически вертикальны и поэтому небольшие локальные отклонения свойств пластины или параметров процесса могут приводить к отклонениям  $D$  от требуемого значения по всей толщине кристалла. В MgO:LN сквозная структура обычно не формируется. Кроме того, монокристаллы MgO:LN характеризуются увеличенным разбросом параметров переключения пластин и их пространственной неоднородностью. Поэтому, проблема с пространственной неоднородностью  $D$  стоит более остро. В предлагаемой технологии

данная проблема решена созданием периодических доменов клинообразной формы, скважность которых на одной из полярных поверхностей несколько больше оптимальной, а на другой – меньше оптимальной. В результате, вне зависимости от вариации параметров пластины и процесса в средней части элемента по толщине удастся получить оптимальную скважность. Следует отметить, что важным параметром элемента является рабочая апертура по толщине, которая представляет собой ширину области, в которой величина  $D$  близка к оптимальной и коэффициент преобразования максимален. Этот параметр определяет однородность по оси  $Z$  и существенно зависит от параметров переключения. Кроме того, для получения высокой эффективности необходимо, чтобы положения по глубине локальных максимумов преобразования совпадали для различных участков элемента.

Основными параметрами процесса переключения являются: 1) постоянный или импульсный режим приложения электрического поля; 2) длительность и амплитуда импульсов; 3) частота следования и количество импульсов. Параметры импульсов могут варьироваться в ходе процесса.

Показано, что в  $\text{MgO:LN}$ , в отличие от  $\text{CLN}$ , полевая зависимость скорости бокового движения фронта переключения не имеет четкого порога. Переключение наблюдается в широком диапазоне полей за счет роста сплошных доменов правильной формы, образующихся в основном на краях периодической структуры. Таким образом, в режиме постоянного поля не удастся сформировать периодическую доменную структуру.

В качестве классического режима формирования периодической доменной структуры в  $\text{CLN}$  применяют одиночные импульсы специальной формы (Рис. 5.9а). Переключение происходит только на одном участке импульса поля, амплитуда которого превышает порог переключения. За импульсом переключения следует стадия стабилизации доменной структуры, на протяжении которой поддерживается постоянное поле ниже порога для предотвращения самопроизвольного обратного переключения. Такой режим по ряду причин не может быть использован в  $\text{MgO:LN}$ .

1. В  $\text{MgO:LN}$  аномально высокая проводимость по заряженным доменным стенкам приводит к значительному уменьшению амплитуды напряжения из-за ограничения усилителя по току. Поэтому одиночным импульсом можно инициировать переключение, но нельзя создать периодическую доменную структуру необходимой площади. Отсутствие четкого порога переключения не позволяет создать стадию стабилизации доменной структуры. Мы воспользовались релаксацией аномальной проводимости без поля за счет объемного экранирования зарядов на доменной стенке, и применили переключение серией коротких импульсов.

2. В дальнейшем исследовалось только переключение длительной серией коротких импульсов. Было показано, что увеличение длительности более 1 мс недопустимо, поскольку приложенное поле значительно уменьшается из-за ограничения по току. Учитывая характеристики высоко-

вольтного усилителя (скорость нарастания и время установки) минимальная длительность импульса ограничивается величиной 50 мкс (Рис. 5.9б).

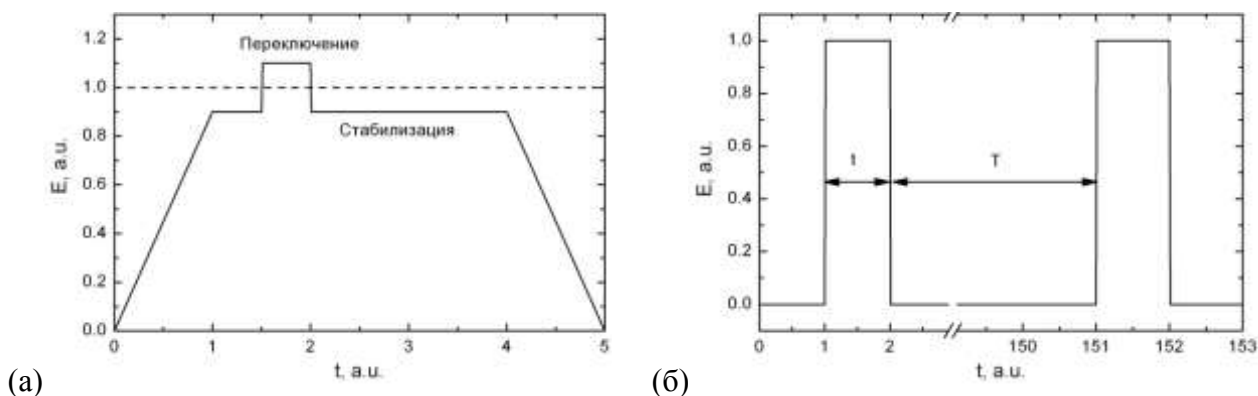


Рисунок 5.9. Форма импульсов поля для формирования периодической доменной структуры: (а) по классической методике для CLN; (б) по предлагаемой методике для MgO:LN.

Показано, что оптимальная длительность импульсов составила 200–300 мкс, а период следования 15 мс. Уменьшение длительности и/или увеличение периода ведет к существенному увеличению длительности процесса. Увеличение длительности и/или уменьшение периода ведет к увеличению вероятности слияния доменов на верхней поверхности, ухудшению однородности по оси Z и уменьшению коэффициента преобразования.

Ввиду различия исходных параметров от пластины к пластине, перед созданием периодических доменных структур на всей площади пластины необходимо проведение пробных измерений на малых участках для определения оптимальных параметров данной пластины. Оптимальные параметры импульсов зависят также от периода доменной структуры и конфигурации электродов. Количество импульсов определялось экспериментально по результатам визуального наблюдения движения фронта переключенной области. Такой контроль не позволяет автоматизировать процесс создания периодической структуры при массовом производстве.

Показано, что проводимость зависит от длины фронта переключаемой области, уменьшаясь при окончании процесса. Уменьшение тока проводимости приводит к постепенному увеличению прикладываемого напряжения. Эта особенность позволила выбрать величину прикладываемого напряжения в качестве параметра, по которому можно судить об окончании процесса (например, по увеличению выше определенного порога или насыщению). В результате проведения серии сравнительных экспериментов удалось показать, что оптимальной является остановка процесса при выходе напряжения на насыщение. Длительное приложение импульсов после насыщения приводит к слиянию доменов на верхней поверхности и уменьшению эффективности преобразования. С другой стороны, окончание процесса до выхода на насыщение не увеличивает эффективность, но повышает вероятность не полного завершения процесса переключения. Установлено, что обратная связь, проявляющаяся в виде аномальной проводимости и связанным с ней ограничением

по току, приводит к тому, что формирование периодической доменной структуры является саморегулирующимся процессом.

Разработанный метод позволяет создавать периодическую доменную структуру с оптимальным значением скважности в средней части элемента по толщине. В этом случае зависимость от параметров прикладываемых импульсов не является определяющей. В частности, амплитуда прикладываемых импульсов устанавливается, исходя из значения проводимости, которое определяется длиной фронта переключаемой области и скоростью ее движения (за счет релаксации проводимости со временем). В свою очередь, скорость движения фронта определяется амплитудой переключающего поля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований с использованием материально-технической базы и методик Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрГУ, могут быть сформулированы следующие основные результаты:

1.1. Разработаны базовые методики получения однослойных и многослойных плёнок 3d-металлов и их сплавов на установке магнетронного распыления Orion-8.

1.2. Установлены корреляции между скоростями осаждения, характеристиками пленок и параметрами магнетронного распыления. Определены интервалы оптимальных параметров для использования при синтезе функциональных плёночных сред.

1.3. Создан автоматизированный испытательный комплекс и разработаны методики комплексной аттестации плёночных сверхрешёток и сэндвичей в широком диапазоне температур и магнитных полей на стандартизованном высокотехнологичном измерительном оборудовании: профилометре Dektak-150 и СКВИД-магнитометре.

1.4. Установлено, что микроструктура и свойства полученных плёнок пермаллоя сильно зависят от давления рабочего газа аргона, которое для достижения необходимой коэрцитивной силы и удельного электросопротивления не должно превышать  $10^{-3}$  Торр.

1.5. Показано, что магнитная анизотропия аморфных плёнок Tb-Co определяется: 1) анизотропией формы; 2) анизотропией столбчатой микроструктуры; 3) наведённой одноосной анизотропией магнитоупругого происхождения; 4) локальной флуктуирующей анизотропией ионов Tb. Вклад составляющих зависит от химического состава и температуры. Спонтанная намагниченность плёнок удовлетворительно описывается моделью молекулярного поля.

1.6. Для плёночной структуры  $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}/\text{Tb}_{31}\text{Co}_{69}$  определены условия реализации сильной однонаправленной анизотропии в слое пермаллоя. Изменение характера перемагничивания слоя пермаллоя и рост поля однонаправленной анизотропии с понижением температуры, предположительно связан с повышением энергии межслойной магнитной границы.

1.7. Показано, что на основе Mn-содержащих структур можно создавать среды с высоким магнитным смещением, однако для одновременной реализации низкого гистерезиса и высокой анизотропии магнитосопротивления необходимы дополнительные исследования.

1.8. Найдены оптимальные решения по топологии и функциональной организации сенсоров магнитного поля на основе анизотропного магнитосопротивления (АМС) и гигантского магнитного импеданса (ГМИ) на основе литературного анализа.

1.9. Результаты детальной проработки процесса фотолитографии для производства сенсоров использованы для изготовления опытных образцов АМС-сенсоров и ГМИ-магниточувствительных элементов.

1.10. Проведенные испытания показали, что АМС-сенсоры имеют внутреннее магнитное смещение, обеспечивающее нечётную и практически безгистерезисную функцию преобразования, и пригодны для практического применения.

1.11. Продемонстрирована работоспособность ГМИ-элементов и показано, что они имеют большую чувствительность к магнитному полю, чем АМС-преобразователи. Однако для них необходима доработка топологии и создание магнитной системы внешнего магнитного смещения.

2.1. Разработаны общие подходы и методы синтеза материалов со структурой искаженного перовскита на основе редкоземельных, щелочноземельных и 3d-переходных металлов.

2.2. Выявлены оптимальные условия синтеза однофазных материалов по цитратно-нитратной, глицин-нитратной и глицерин-нитратной технологиям. Проведена оптимизация традиционного твердофазного метода синтеза с помощью механической активации оксидной шихты.

2.3. Предложен метод стабилизации оксидных фаз при пониженных парциальных давлениях кислорода.

2.4. Проведены структурные исследования фазового состава сложнооксидных материалов рентгенографическими методами и измерены: отклонение от стехиометрического состава по кислороду, гранулометрический состав, площадь поверхности и пористость (для керамики).

2.5. Получены сведения о кристаллической структуре, электропроводности и термо-эдс, а также коэффициентах термического расширения сложных оксидов, которые с результатами исследования дефектной структуры являются физико-химической основой их применения в качестве топливных элементов, мембран для разделения газов и каталитических материалов.

2.6. Показано, что наилучшим электролитом для электродов на основе двойных перовскитов с точки зрения химической совместимости, является замещённый оксид церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ .

2.7. Показано, что в  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  увеличение содержания стронция на 10% относительно исходного состава резко увеличивает кислородопроницаемость, а возрастание концентрации никеля на 10% незначительно её уменьшает.

2.8. Изготовлены опытные образцы элементов среднетемпературного топливного элемента: сформирована ячейка, нанесены покрытия и проведено спекание.

2.9. Показано, что ГМИ-кривые образцов в исходном и деформированном состоянии имеют структуру, которая может быть описана с помощью модели, предполагающей наличие как областей с продольной магнитной анизотропией с незначительной дисперсией локальных осей легкого намагничивания в центральной части образца, так и существование значительного отклонения локальных осей легкого намагничивания от оси ленты и появление некоторого вклада поперечной магнитной анизотропии в эффективную анизотропию в приповерхностных областях.



2.10. Показано, что чувствительность активного сопротивления к внешнему полю оказывается выше, чем чувствительность полного импеданса, что говорит о преимуществе разделенного метода измерения магнитного импеданса.

2.11. Показано, что однородная малая пластическая деформация позволяет целенаправленно изменять положение максимума магнитного импеданса во внешнем магнитном поле, что говорит о возможности использования данной особенности в практических приложениях для получения высокой чувствительности в определенной области полей. Одним из таких устройств может быть биосенсор, основанный на эффекте ГМИ.

3.1. Показано, что импульсный нагрев и приложение электрического поля к поверхности монокристаллов ниобата лития позволяет достичь полного переключения под электродами и избежать разрастания доменов за их пределы.

3.2. Разработан и апробирован метод аттестации периодической доменной структуры путем статистического анализа изображений, полученных различными типами микроскопии. Определены с высокой точностью основные геометрические параметры структуры. Панорамные изображения, полученные с помощью оптической микроскопии и оптической профилометрии, использованы для наглядного представления о пространственной однородности характеристик.

3.3. Компьютерное моделирование формирования периодической доменной структуры в пластинах ниобата лития, легированного MgO, в результате импульсного лазерного облучения, позволило обосновать применимость использования импульсного облучения и приложения поля и сформулировать рекомендации по развитию методов формирования доменной структуры.

3.4. Совпадение результатов компьютерного моделирования и эксперимента показали адекватность используемых подходов и перспективность использования компьютерного моделирования для оптимизации технологии создания прецизионных периодических доменных структур.

3.5. Разработаны методики создания нанодоменных структур в CLN и MgO:LN под действием пьезоэлектрического поля, возникающего при охлаждении после импульсного нагрева импульсным лазерным излучением. Оптимизированы параметры сканирования лазерным лучом.

3.6. Продемонстрирована перспективность неоднородной модификации поверхностного слоя LN методами протонного обмена и ионной имплантации для создания периодических доменных структур.

3.7. Выявлены и классифицированы особенности формирования нанодоменных структур, образующихся в результате анизотропного роста взаимодействующих цепей изолированных нанодоменов в CLN с поверхностными слоями, модифицированными протонным обменом.

3.8. Разработана и апробирована улучшенная методика создания регулярных прецизионных микродоменных структур в пластинах MgO:LN воздействием импульсного лазерного излучения с

одновременным или последующим приложением электрического поля и создана экспериментальная установка для ее реализации.

3.9. Показано, что предлагаемый способ позволяет формировать периодические структуры для преобразования частоты лазерного излучения, а полученные доменные структуры позволяют генерировать вторую гармонику с высокой эффективностью.

3.10. Разработаны и апробированы методики и создана автоматизированная установка для измерения основных характеристик преобразователей длины волны лазерного излучения.

3.11. Изготовлены макеты преобразователей длины волны в монокристаллах LN с периодической доменной структурой и измерены их основные характеристики.

4.1. Проведена модернизация перечня услуг, предоставляемых УЦКП СН организациям, заинтересованным в использовании прецизионного и дорогостоящего оборудования центра для проведения научных исследований и решения производственных проблем.

4.2. Разработана Программа развития УЦКП СН.

4.3. Модернизировано положение о УЦКП СН, при этом внесен ряд исправлений и дополнений, позволяющий упорядочить оказание услуг, интенсифицировать деятельность по аттестации методик измерения и работ по подготовке и размещению банков данных и других программно-информационных материалов в узле УрГУ информационно-аналитической сети в составе Национальной Нанотехнологической Сети.

4.4. Модернизирован интернет-сайт УЦКП СН (<http://nano.usu.ru/>), при этом значительно расширена и детализирована информация об оборудовании коллективного пользования, структуре центра и его отдельных подразделениях. Представлен перечень предоставляемых услуг.

4.5. Разработаны механизмы организационно-правовых и экономических отношений между ЦКП и УрГУ, ЦКП и пользователями.

4.6. Разработан регламент доступа к информационным ресурсам ЦКП.

4.7. Проведены патентные исследования.

4.8. Проведена технико-экономическая оценка рыночного потенциала полученных результатов.

4.9. Разработаны методические рекомендации по определению стоимости услуг организациям по обеспечению научных исследований.

4.10. Проведены работы по обеспечению единства и достоверности измерений при проведении научных исследований на оборудовании ЦКП. Проведена аттестация и оценка пригодности 18 методик выполнения измерений, разработка методик калибровки, калибровка и поверка 13 измерительных приборов УЦКП «Современные нанотехнологии» УрГУ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Карпенков С.К. Тонкоплёночные магнитные преобразователи. - М.: Радио и связь, 1985. - 208 с.
2. Lenz J.E. A review of magnetic sensor// Proc.IEEE.-1990.- V.78, № 6.-P.973-989.
3. Makhotkin V.E., Shurukhin B.P., Lopatin V.A., Marchukov P. Yu., Levin Yu. K. Magnetic field sensors based on amorphous ribbons// Sensors and Actuators A.-1991.- V.27.- P.759-762.
4. Mohri K., Kohzawa T., Kawashima K., Uchiyama T. Magneto-inductive effect (MI effect) in amorphous wires// IEEE Trans. Magn., 1992, v.28, No.5, p.3150-3152.
5. <http://www.aichi-mi.com>.
6. Kurlyandskaya G.V. Giant magnetoimpedance for sensor applications/ Encyclopedia of Sensors.- Edited by Grimes C.A., Dickey E.C., and Pishko M.V.: American Scientific Publishers, 2006, v.4. p.205-237.
7. Mahdi A.E., Panina L., Mapps D. Some new horizons in magnetic sensing: high- $T_c$  SQUIDS, GMR and GMI materials// Sensors and Actuators A, 2005, v. 105, p. 271-285.
8. Mohri K., Uchiyama T., Panina L.V. Recent advances of micro magnetic sensors and sensing applications// Sensors and Actuators A, 1997, v. 59, p. 1-8.
9. Alves F., Bensalah A.-D. New 1D-2D magnetic sensors for applied electromagnetic engineering// Journal of Material Processing Technology, 2007, v. 181, p. 194-198.
10. Барночников М.Л. Микромагнитоэлектроника. Т.1- М: ДНК Пресс, 2001.
11. Физический энциклопедический словарь. Гл.ред. Прохоров А.М. М.: Научное издательство "Большая Российская энциклопедия" 1995. с. 660.
12. Bushida K., Mohri K., Kanno T., Katoh D., Kobayashi A. Amorphous wire MI micro magnetic sensor for gradient field detection// IEEE Trans. Magn., 1996, v.32, No.5, p.4944-4946.
13. Mohri K., Panina L.V., Uchiyama T., Bushida K., Noda M. Sensitive and quick response micro magnetic sensor utilizing magneto-impedance in Co-rich amorphous wires// IEEE Trans. Magn., 1995, v. 31, No 2, p.1266- 1275.
14. Kumar A., Mohapatra S., Fal-Miyar V., Cerdeira A., Garcia J.A., Srikanth H., Gass J., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance biosensor for  $Fe_3O_4$  nanoparticle intracellular uptake evaluation// Appl. Phys. Lett., 2007, v. 91, p.143902.
15. Barandiaran J.M., Kurlyandskaya G.V., de Cos D., García-Arribas A., Vas'kovskiy V.O. Multilayer magnetoimpedance sensor for nondestructive testing// Sensor Letters, 7 (2008) 374-377.
16. de Cos D., Lepalovskiy V.N., Kurlyandskaya G.V., García-Arribas A., Barandiaran J.M. High frequency magnetoimpedance in multilayer thin films with longitudinal and transverse anisotropy// J. Magn. Magn. Mater., 2008, in print.

17. de Cos D., Barandiaran J.M., García-Arribas A., Vas'kovskiy V.O., Kurlyandskaya G.V. Longitudinal and transverse magnetoimpedance in FeNi/Cu/FeNi multilayers with longitudinal and transverse anisotropy/ G.V. Digest of the Intermag Conference, pp. EG07, 2008.
18. Nishibe Y., Yamadera H., Ohta N., Tsukada K., Nomomura Y. Thin film magnetic field sensor utilizing magneto impedance effect// Sensors and Actuators, 2000, v. 82, p. 155-160.
19. Nishibe Y., Yamadera H., Ohta N., Tsukada K., Omura Y. Magnetoimpedance effect of a layered CoNbZn amorphous film formed on polyamide substrate// IEEE Transactions on Magnetics, 2003, v. 39, No 1, p. 571-575.
20. Uchiyama T., Sompob P., Mohri K., Ishikawa N. Nondestructive Evaluation for Structuring Steel Deformation Using Amorphous Wire MI Sensor// Journal of the Magnetic Society of Japan, 1999, v. 23, No. 4-2, p. 1465-1468.
21. Металловедение и термическая обработка стали. Ред. М.Л. Бернштейн и А.Г. Рахштадт. т.1, Москва, Металлургия , 1983, с. 351.
22. Kim D.J., Park D.G., Hong J.H. Nondestructive Evaluation of reactor pressure vessel steels using giant magnetoimpedance sensor// J. Appl. Phys., 2002, v. 91 , p.7421-7426.
23. Uehara M., Nakamura N. Scanning magnetic microscope system utilizing a magneto-impedance sensor for a non-destructive diagnostic tool of geological samples», Review of Scientific Instruments// 2007, v. 78, p. 043708.
24. Goktepe M., Ege Y., Bayri N., Atalay S. Non-destructive crack detection using GMI sensor// Physica Status Solidi (c), 2004, v. 1 No 12, p. 3436-3439.
25. Kurlyandskaya G.V., Garcia-Arribas A., Barandiaran J.M., Kisker E. Giant magnetoimpedance strip and coil sensors// Sensors and Actuators A, 2001, v. 91, p. 116-119.
26. Pompeia F., Gusmao L.A.P., Hall Barbosa C.R., Costa Monteiro E., Goncalves L.A.P., Machado F.L.A. Ring shaped magnetic field transducer based on the GMI effect// Measurement Science and Technology, 2008, v. 19 , p.025801.
27. Vacher F., Alves F., Giles-Pascaud C. Eddy current nondestructive testing with giant magneto-impedance sensor// NDT&E International , 2007, v. 40, p.439-442.
28. Oka M., Enokizono M. Evaluation of a reverse-side defect on stainless steel plates by the residual magnetic field method// IEEE Trans. Magn., 2001, v.37, No.4, pp.3073-3076.
29. Nakai T., Takada K., Abe H., Hoshi N., Suzuki H., Ishiyama K., Arai K.I. Magnetic field measurement using step-like GMI sensor combined with differential circuit// Journal of Magnetic Society of Japan, 2007, v. 31, p. 216-220.
30. Nakai T., Ishiyama K., Yamasaki J. Analysis of steplike change of impedance for thin-film giant magnetoimpedance element with inclined stripe magnetic domain based on magnetic energy// J. Appl. Phys., 2007, v. 101, p. 09N106.

31. Ripka P., Platil A., Kaspar P., Tipek A., Malatek M., Kraus L. Permalloy GMI sensor// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 254–255 (2003) 633–635.
32. Yuji Nishibe, Norikazu Ohta, Koji Tsukada, Hideya Yamadera, Yutaka Nonomura, Member, Kaneo Mohri. Sensing of Passing Vehicles Using a Lane Marker on a Road With Built-In Thin-Film MI Sensor and Power Source// *IEEE TRANSACTIONS ON VEHICULAR TECHNOLOGY*, VOL. 53, NO. 6, NOVEMBER 2004, 1827-1834.
33. Shladover S. E., Desoer C. A., Hedrick J. K., Tomizuka M., Walrand J., Zhang W. B., McMahon D. H., Peng H., Sheikholeslam S., and McKeown N. Automatic vehicle control developments in the PATH program// *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 40, pp. 114–130, Feb. 1991.
34. Asaoka A. and Ueda S. An experimental study of a magnetic sensor in an automated highway system// *Proc. IEEE Intelligent Vehicles Symp.*, Tokyo, Japan, Sept. 1996, pp. 38–43.
35. Senda M., Ishii O., Koshimoto Y., and Tushima T. Thin-film magnetic sensor using high frequency magneto-impedance (HFMI) effect// *IEEE Trans. Magn.*, vol. 30, pp. 4611–4613, Nov. 1994.
36. Takezawa M., Kikuchi H., Ishiyama K., Yamaguchi M., and Arai K. I. Micro magnetic thin film sensor using LC resonance// *IEEE Trans. Magn.*, vol. 33, pp. 3400–3402, Sept. 1997.
37. Morikawa T., Nishibe Y., Yamadera H., Nonomura Y., Takeuchi M., and Taga Y. Thin film GMI elements with high sensitivity// *J. Magn. Soc. Japan*, vol. 20, no. 2, pp. 553–556, 1996.
38. Morikawa T., Nishibe Y., Yamadera H., Nonomura Y., Takeuchi M., Sakata J. and Taga Y. Enhancement of giant magneto-impedance in layered film by insulator separation// *IEEE Trans. Magn.*, vol. 32, pp. 4965–4967, Sept. 1996.
39. Uchiyama T., Itoh T., Mohri K., Nakashima K., Sasagawa S., Ohuchi J. and Y. Sudoh. Car sensing method using amorphous wire CMOS MI sensor built into a disk installed on a road// *J. Magn. Soc. Japan*, vol. 24, no. 4, pp. 775–778, 2000.
40. Morikawa T., Nishibe Y., Yamadera H., Nonomura Y., Takeuchi M. and Taga Y. Giant magneto-impedance effect in layered thin films// *IEEE Trans. Magn.*, vol. 33, pp. 4367–4372, Sept. 1997.
41. Technology Hauser H, Steindl R, Hausleitner C, Nicolics J, Pohl A Miniaturized magnetic field sensors utilizing giant magneto-impedance [GMI] effect and surface acoustic wave [SAW]// *SENSORS AND MATERIALS*13(1) (2001) 25-40.
42. Reindl L. and Ruile W. Programmable reflectors for SAW-ID-tags// *Proceedings IEEE Ultrasonics Symposium*, 1993, pp. 125-130.
43. Steindl R., Pohl A., Seifert F. Impedance Loaded SAW Sensors Offer a Wide Range of Measurement Opportunities// *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. 47, No. 12, 2625-2629.
44. Nogués J., Sort J., Langlais V., Skumryev V., Suriñach S., Muñoz J..S., Baró M.D. *Phys. Rep.* 2005. Vol.422. P.65-117.

45. Васьковский В.О., Балымов К.Г., Свалов А.В., Степанова Е.А., Сорокин А.Н., Цыганов Е.В. Спонтанная намагниченность и магнитная анизотропия аморфных плёнок Tb-Co// ФТТ. В печати.
46. Фролов Г.И., Жигалов В.С. Физические свойства и применение магнитоплёночных нанокмпозитов. Новосибирск.:Сиб.О РАН. 2006. 187 с.
47. Лепаловский В.Н. Магнитосопротивление и гистерезисные свойства плёнок Fe-Co-Ni с варьруемой микроструктурой. Канд. дис. Екатеринбург. 2002.199 с.
48. Halloran S. T., da Silva F. C. S., H. Z. Fardi, D. P. Pappas. J. Appl.Phys. 2007. Vol.102. P. 033904 1-3.
49. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. М.: Химия. Ленинградское отделение. 1974. 200 с.
50. Трусов Л.И., Свитцов А.А. Мембранные и мембранно-каталитические технологии, состояние проблемы и перспективы // Электронный ресурс [http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/ppt/sci/06\\_catalysts/201\\_trusov.ppt](http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/ppt/sci/06_catalysts/201_trusov.ppt).
51. Матренин. Нанотехнологии и топливные элементы // Сборник тезисов секционных докладов, стендовых докладов и докладов участников конкурса научных работ молодых ученых Второго Международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech'09. 2009. стр. 552-560.
52. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) // Обзор инноваций и научно-технических разработок. Март 2009. Некоммерческое партнёрство «Всероссийский теплотехнический научно-исследовательский институт». стр. 9-10.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЫНОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

### А.1. Исследование рынка магнитных сенсоров

Магнитные датчики, как большой сектор всего рынка датчиков прошли длинный путь от чисто навигационных целей (компас), выступающей в древние времена. Технологии для зондирования магнитных полей непрерывно развивались из-за постоянно возрастающих потребностей в повышении чувствительности, уменьшения размеров, а также совместимости сенсоров с электронными системами. На Рисунке А.1 представлены сегменты применения магнитных датчиков.

#### MAGNETIC SENSOR SALES BY MARKET

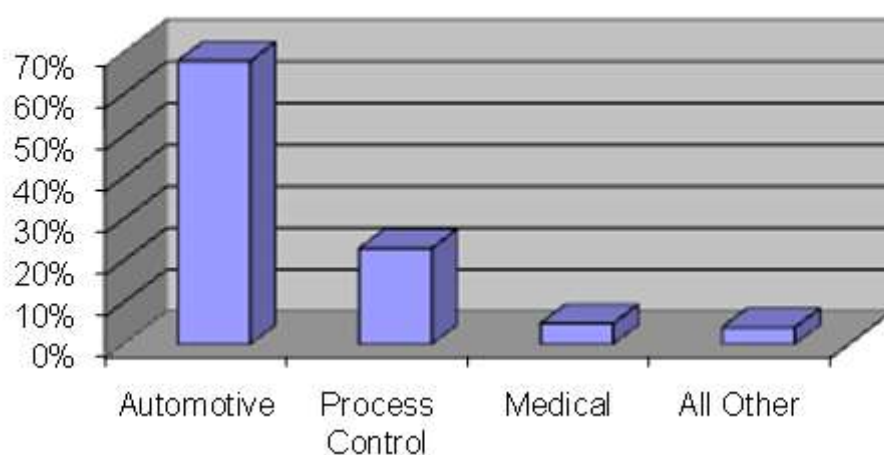


Рисунок А.1. Применение магнитных датчиков в различных отраслях.

Магнитные датчики, доказали экономическую эффективность и производительность, в качестве ключевой технологии на позициях перемещения, вращения, линейных и угловых координат. Магнитные модули находят свое применение, также в навигации, а растущее использование навигационных систем в автомобилях значительно повысило рост их рынка.

Недавнее открытие явления гигантского магнитного импеданса (ГМИ) в аморфных магнитных проводках со слабой отрицательной магнитострикцией привело к возникновению нового направления в магнитной сенсорной технологии. Традиционно используемые магниторезистивные материалы (для высокоточных магнитных датчиков и магнитных головок) существенно проигрывают ГМИ структурам в чувствительности и термостабильности. Использование пленочных материалов позволяет существенно расширить границы применения ГМИ. К настоящему времени эффект изменения ГМИ, измеренный в таких структурах, составил 100 % в полях не превышающих 20-30 Э. Как показали исследования, проведенные в НИЦ ППЭ, эффект ГМИ остается существенным и при значительном увеличении частоты, вплоть до 2–3 ГГц. Это напрямую указывает на возможность применения новых структур ГМИ в высокоскоростной магнитной записи, где частота

несущего сигнала должна быть не менее 1 ГГц, чтобы обеспечить скорость считывания около 200 МГц.

Дальнейшая миниатюризация, повышение несущей частоты, чувствительности и температурной стабильности выдвигают новые требования к материалам, составляющим основу магнитных датчиков. Всем этим требованиям в полной мере удовлетворяют ГМИ структуры, во многом превосходящие ранее известные. Например, широко используемый магниторезистивный сенсор имеет предел чувствительности около 2 %/Э, существенную температурную нестабильность и гистерезис. Чувствительность ГМИ датчиков может достигать сотни процентов, они безгистерезисные и стабильны. Сенсоры на основе ГМИ в настоящее время вытесняют, а в будущем займут свое достойное место среди магниторезистивных датчиков и датчиков Холла.

На Рисунке А.2 приведена диаграмма мирового рынка магнитных сенсоров за 2002. Общий рынок составил 883 миллиона долларов. Из них 81 % датчики на основе эффекта Холла и 17 % - на основе магниторезистивного эффекта (АМР и ГМР).

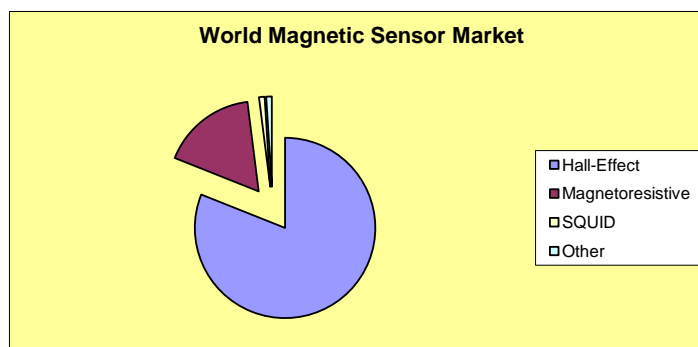


Рисунок А.2. Диаграмма мирового рынка магнитных сенсоров.

Ниже приводится анализ одного из важных сегментов современного рынка магнитных датчиков, а именно, автомобильных датчиков. Выделены важнейшие тенденции, применения и перспективные сенсорные технологии.

В последние годы электронное содержимое машин непрерывно увеличивается, поскольку все больше бортовых механических систем преобразуется в электрические, электронные и мехатронные системы. Это происходит как для максимальной оптимизации и координации работы двигателя и других автомобильных систем, ответственных за повышение топливной эффективности и снижение эмиссии, так и в связи с повышенным спросом на более комфортабельные автомобили, чья надежность определяется непрерывным ужесточением норм эмиссии, стандартов безопасности и влиянием рыночной ситуации.



Значительную часть автоэлектроники составляют датчики, необходимые для контроля корректного и согласованного функционирования автомобильных систем. И спрос на подобные устройства, отличающиеся точностью и надежностью, будет постоянно увеличиваться.

В конъюнктуре данного рынка датчики представляют важнейший сегмент, ежегодные объемы которого оцениваются в десятки миллиардов долларов и характеризуются устойчивым ростом. Например, согласно прогнозу исследовательской группы Freedonia, опубликованному в апреле 2006 года, рынок датчиков для OEM-систем, в 2005 году достигший \$9,8 млрд, в 2010 году составит \$14 млрд, с ежегодным приростом в 7,4%. По мнению исследовательской группы Research and Market, число автомобильных датчиков, проданных в 2005 году в объеме 1,13 млрд единиц, увеличится в 2008 году до 1,49 млрд единиц, с ежегодным приростом в 10,02 %.

Все эти датчики предназначены для основных территориальных рынков, среди которых, согласно маркетинговым исследованиям Freedonia, по существующим и потенциальным объемам продаж автомобильных датчиков за 2005 год выделяются: североамериканский (30 %), европейский (27 %), азиатско-тихоокеанский (33 %), другие (10 %). Основную долю инновационных датчиков и систем автоэлектроники потребляют североамериканский (США) и европейский рынки. По прогнозу R&M, с ежегодным приростом в 9,95 % продажи датчиков на этих рынках возрастут с \$5,66 млрд в 2005 году до \$7,53 млрд в 2008 г. Кроме того, одно из исследований Frost & Sullivan 2003 года показывает, что североамериканский рынок, составлявший \$2,18 млрд в 2002 году, достигнет \$4,15 млрд в 2009 г., а согласно прогнозу Freedonia, он достигнет \$4,6 млрд уже в 2007 году.

Распределение продаж датчиков для современных североамериканских автомобилей уточняет опубликованный в начале 2004 года прогноз исследовательской группы Freedonia. Специалисты этой компании считают, что в 2002 году основные сегменты североамериканского рынка легковых автомобилей составили \$3,1 млрд (Рис. А.3), в том числе:

- датчики систем управления двигателем и основными узлами и агрегатами, обеспечивающими передвижение автомобиля Engine & Drivetrain (датчики положения, давления, датчик концентрации кислорода, датчик массового расхода воздуха, датчик скорости автомобиля, датчики температуры, датчик детонации, датчики уровня жидкостей – топлива и масла, и некоторые другие), – 39 %;

- датчики контроля эмиссии (датчик концентрации кислорода, датчик положения клапана системы рециркуляции отработавших газов, датчик эмиссии летучих паров, датчик газа (NOx), датчики температуры и давления отработавших газов и некоторые другие, например датчик концентрации мочевины и датчики для альтернативных двигателей) – 35 %;

- датчики систем безопасности Safety&Security (акселерометры, гироскопы, датчики скорости колеса, датчики угла поворота и крутящего момента руля, датчики присутствия, положения и

веса пассажиров, натяжения пристяжного ремня, определения препятствий, датчики давления подушек безопасности и накачки шин, ультразвуковые и лазерные радары и многие другие) – 24 %;

- другие датчики (например, магнитные компасы для телематики или датчики дождя) – 2 %.

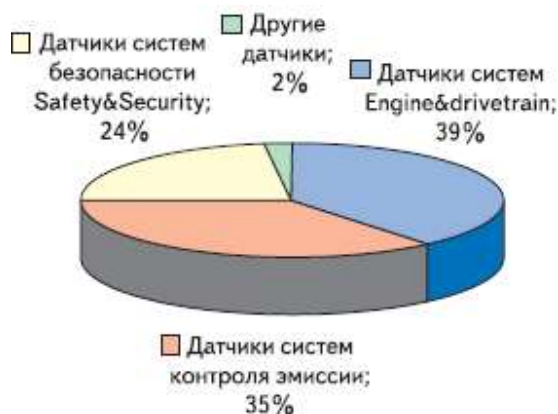


Рисунок А.3. Основные сегменты североамериканского рынка легковых автомобилей.

Самая большая категория датчиков поставляет информацию для систем Powerdrivetrain, основными задачами которых являются повышение топливной эффективности и снижение эмиссии за счет оптимизации работы двигателя и связанных с ним систем. Поскольку действие систем Powerdrivetrain и контроль эмиссии взаимосвязаны, многие датчики одновременно работают на обе системы, в первую очередь датчик концентрации кислорода.

Хотя в течение предшествующих лет наблюдалось устойчивое развитие рынка автомобильной электроники, процентное соотношение датчиков для систем Powerdrivetrain и контроля эмиссии и, соответственно, датчиков, предназначенных для быстрорастущего сегмента систем безопасности, остается практически неизменным. Датчики положения, датчики скорости автомобиля, уровня и давления топлива, масла, воздуха или датчик температуры охладителя будут по-прежнему широко применяться и в новых автомобилях, несмотря на то, что используемые для их производства технологии претерпевают качественные изменения.

Параллельно возникают новые применения и типы датчиков – в ответ на новые требования функциональности, диктуемые рыночной ситуацией и государственными стандартами, особенно в сфере обеспечения безопасности и контроля эмиссии. В частности, рыночный рост объемов продаж датчиков определяется ужесточающимися стандартами на повышение топливной эффективности, уменьшение эмиссии для защиты окружающей среды, безопасность пассажиров и пешеходов, предотвращение аварий. В настоящее время в США действуют нормы эмиссии, соответствующие стандартам EPA Tier 1, а в Европе – нормам Евросоюза «Евро-4». Дорожная безопасность и топливная эффективность в США регулируются законодательными актами и федеральными стандартами FMVSS, разрабатываемыми Национальной администрацией шоссейного движения (NHTSA) и Институтом дорожной безопасности, в Европе – стандартами SAE.

В связи с расширением функциональности интеллектуальных систем управления DRIVE-BY-WIRE и помощи водителю (таких, как адаптивный круиз-контроль, электронная парковка) появляются новые датчики, обладающие еще более высоким уровнем интеллектуальности.

Поскольку соотношение «польза датчика/цена» на макроуровне автомобиля оказывается в среднем значительно больше единицы, современный рынок автоэлектроники становится чрезвычайно привлекательной нишей для различных OEM-производителей автомобильных датчиков и поставщиков систем с их использованием. Спрос на датчики стабильно поддерживается и частными потребителями – владельцами автомобилей, заинтересованными в уменьшении эксплуатационных издержек, большей безопасности и комфортабельности.

Согласно данным маркетинговых исследований компании BCC Inc, опубликованным в ноябре 2005 года, 10-миллиардный мировой автомобильный рынок датчиков характеризуется следующими основными тенденциями (Рис. А.4).



Рисунок А.4. Динамика глобального рынка автомобильных датчиков и его основных сегментов в период с 2003 по 2010 г.

Системы автомобильной безопасности останутся самым интенсивно развивающимся и стабильным рынком для сбыта датчиков. Это происходит главным образом благодаря влиянию национальных правительств, однако потребители и автоизготовители также стремятся покупать и производить более безопасные автомобили. По 2010 год данный сегмент будет показывать наибольший годовой прирост 13,7 %, причем системы, расположенные в кабинах автомобиля, будут характеризоваться ежегодным приростом в 6,2 %.

До 2010 года включительно ежегодный прирост продаж датчиков давления и ускорения составит 5,6%; датчиков массового расхода воздуха, температуры, других типов датчиков — 4,5 %. Датчики положения, скорости, концентрации кислорода будут оставаться крупнейшим ры-

ночным сегментом, объемы которого возрастут с \$6,2 млрд в 2005-м до \$8,6 млрд в 2010-м, с ежегодным приростом 6,7 %.

По прогнозам ВСС, общее увеличение мирового рынка датчиков между 2004 и 2010 гг. составит 39 % (со средним показателем годового прироста 6 %) и достигнет \$14,2 млрд в 2010 году. Таким образом, современный рынок автоэлектроники характеризуется очень высокими и непрерывно увеличивающимися объемами промышленного производства и продаж датчиков, которые должны при этом отличаться низким уровнем стоимости и чрезвычайно высокой надежностью.

Современные условия предъявляют повышенные требования к автомобильным датчикам: в основном необходимы высокотемпературные компоненты, обеспечивающие функциональную точность в жестких условиях автомобильной окружающей среды: при вибрациях, ударах, перепадах питания, устойчивые к электромагнитным помехам EMI и RFI (Radio Frequency Immunity).

Помимо снижения цены и повышения надежности, динамику рынка датчиков определяют такие промышленные тенденции, как миниатюризация, увеличение функциональности и повышение качества (уменьшение дефектных изделий в ppm), повышение точности, чувствительности, стабильности. В связи с этим конец XX и начало XXI века стали периодом кардинального изменения содержимого автомобильных датчиков: новые и наиболее востребованные для автомобильных применений сенсорные технологии по большей части используют технологию микросистем\*, объединяющую передовые концепции MEMS, программируемых КМОП ИС и мультисенсорных интеллектуальных устройств.

Массовые объемы производства автомобильных датчиков создают огромные возможности для осуществления подобных инженерных инноваций, в то время как малые объемы продаж, как известно, значительно затормаживали развитие сенсорных технологий, поскольку цена НИОКР оказывалась слишком высокой. Еще один фактор, поддерживающий сенсорные инновации, – развитие самих электронных систем управления (например, Powerdrivetrain).

Такова общая картина мирового рынка автомобильных датчиков, основные рыночные и промышленные тенденции которого являются важнейшими факторами, управляющими рыночным позиционированием производителей, развивающих ключевые автомобильные применения сенсорных технологий и разрабатывающих новые маркетинговые фигуры.

Далее приведена структурная классификация, отображающая конъюнктуру рынка автомобильных датчиков, которая включает технологии, системы (применения), перечень основных типов датчиков по их назначению и актуальным технологиям.

Среди актуальных технологий, общих для автомобильных датчиков, выделяются: датчики на основе MEMS-технологий; датчики на основе ИС; КМОП-датчики; мультисенсорные модули; программируемые датчики; интеллектуальные датчики; датчики со сниженным энергопотребле-

нием. В зависимости от принадлежности к конкретной автомобильной системе и применению автомобильные датчики классифицируются следующим образом.

Датчики систем управления двигателем и основными узлами и агрегатами, обеспечивающими передвижение автомобиля Powertrain: датчики топливной системы двигателя, зажигания и трансмиссии; датчики бортовой диагностики ONBOARD DIAGNOSTICS (OBD) в системах POWER TRAIN. В эту группу входят датчики положения – например, распределительного и коленчатого валов, дроссельной заслонки, педали акселератора, датчик массового расхода воздуха, датчик давления воздуха во впускном патрубке, датчик скорости автомобиля, датчики температуры (в частности, температуры охладителя), датчик детонации, датчики уровня топлива и масла. Кроме того, в указанную группу входят и новые типы, например многопараметрические и мультисенсорные датчики контроля процесса горения в цилиндрах (давления и температуры) или состояния масла двигателя.

Датчики систем контроля эмиссии, к которым относятся: датчик концентрации кислорода, датчик положения клапана системы рециркуляции отработавших газов, датчик эмиссии летучих паров, датчик газа, датчик температуры отработавших газов и некоторые другие. Среди новых применений – датчик концентрации мочевины, которая помогает в очистке выхлопов дизеля.

Датчики систем контроля корпуса и колес: полуактивная или активная подвеска; электронно-контролируемая подвеска ECS (ELECTRONICALLY CONTROLLED SUSPENSION); АБС, TPMS (TIRE PRESSURE MONITORING SYSTEM); система контроля давления шин; электронные системы контроля доступа в кабину; контроль положения окон, дверей, сидений, солнечной крыши, стеклоочистителей, зеркал.

Датчики систем пассивной и активной безопасности SAFETY и SECURITY.

Ключевые области их применения: фронтальные подушки безопасности; боковые подушки безопасности; активное рулевое управление; системы контроля динамики ESC (Electronic Stability Control), ESP (ELECTRONIC STABILITY PROGRAM); АБС в машинах с четырехколесным приводом 4WD ABS (FOUR-WHEEL DRIVE ANTI-SKID BRAKES); системы контроля сцепления TCS (Traction Control System), противобуксировочная система; системы наблюдения давления в шинах TPMS (системы прямого измерения).

Системы предотвращения столкновений: системы переднего обзора Forward Looking Systems; адаптивный круиз-контроль; отклонение от полосы/дороги; предупреждение о возможности переднего столкновения Forward Collision Warning; системы обнаружения задних объектов: помощь при парковке; обнаружение сзади идущего транспортного средства; боковые системы обнаружения: предупреждение об остановке; предупреждение об изменении полосы; предупреждение о движении на пересечение; системы помощи водителю Driver Assistance Systems; противоугонные системы.

Описание актуальных технологий автомобильных датчиков по типу – назначению и технологии – продолжает следующая структурная классификация.

Датчики положения POSITION SENSORS: линейного или углового положения, абсолютные или инкрементальные энкодеры, многооборотные абсолютные энкодеры: потенциометры; датчики Холла; АМР; ГМР; ГМИ индуктивные; оптические; магнитостриктивные датчики.

Датчики положения индицируют положение различных систем, сообщая информацию модулю контроля двигателем ECU и другим электронным системам, что заменяет механические связи в автомобилях. Наиболее популярные из них – датчик положения дроссельной заслонки, рулевого колеса, педали акселератора и т. д.

Датчики скорости SPEED SENSORS и цифровые датчики положения: индуктивные Variable Reluctance; датчики Виганда; датчики Холла; МР; АМР; ГМР; ГМИ.

Самые распространенные типы датчиков скорости – датчик скорости автомобиля, датчик частоты вращения колес; цифровых датчиков положения – датчик фазы (распределительного вала) и коленчатого вала (угла и скорости).

Датчики концентрации кислорода OXYGEN SENSORS (или датчики газа Gas Sensors – oxygen и NO<sub>x</sub> sensors).

Сегодня актуальны следующие технологии датчиков oxygen sensors и NO<sub>x</sub> sensors: электрически нагреваемые датчики на основе диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> (датчики с диоксидом циркония ZrO<sub>2</sub>, нагреваемые выхлопным газом, в настоящее время не актуальны); электрически нагреваемые планарные датчики с малой термической массой на основе керамики ZrO<sub>2</sub>; электрически нагреваемые датчики на основе диоксида титана TiO<sub>2</sub>; электрически нагреваемые, планарные датчики с малой термической массой, двухкамерные датчики на основе ZrO<sub>2</sub>; двухкамерные датчики на основе ZrO<sub>2</sub>.

Эти датчики определяют состав выхлопных газов, гарантируя, что он остается в пределах норм, и подают сигналы обратной связи к системам контроля двигателя – для регулирования соотношения ТВС с целью оптимизации сгорания топлива и минимизации эмиссии.

Микромеханические датчики массового расхода воздуха MASS AIRFLOW SENSORS (для регулирования ТВС).

Датчики температуры TEMPERATURE SENSORS: термисторы с отрицательным или положительным температурным коэффициентом; резистивные датчики температуры (пленочные платиновые датчики); платиновые термопары; бесконтактные инфракрасные датчики.

Указанные датчики посылают информацию автомобильному компьютеру об окружающей температуре в различных частях автомобиля. Кроме измерения температуры в салоне, они измеряют температуру масла, воздуха, охлаждающей жидкости – во впускном патрубке, коробке пере-

дач, на коленчатом валу и других частях автомобиля, а также детектируют присутствие или положение пассажира.

Датчики давления Pressure Sensors применяют следующие актуальные технологии: пьезорезистивные микромеханические датчики; пьезорезистивные поликремниевые модули на стали; ГМИ; емкостные микромеханические датчики; емкостные керамические модули.

В автомобиле среди множества других выделяются два основных типа датчиков давления: manifold air pressure sensor, для регулирования соотношения ТВС в системах powertrain, и датчик проверки оптимального давления в шинах tire pressure sensor.

Акселерометры ACCELEROMETERS (датчики линейного ускорения) и инклинометры.

В настоящее время актуальны следующие технологии MEMS-акселерометров, включая находящиеся на стадии разработки: емкостные микромеханические объемные и поверхностные датчики; пьезоэлектрические; пьезорезистивные микромеханические датчики; тепловые; электромагнитные; туннельные; оптические. Выделяют также low-g и high-g-акселерометры, инклинометры.

Основные применения: обнаружение и прогноз аварийных ситуаций для накачивания подушек безопасности, обнаружение крена машины и боковых опрокидываний (Rollover), системы контроля динамики, инклинометры навигационных и противоугонных систем, блоки инерциальных измерений inertial measurement unit (IMU) и другие.

В современных автомобилях используется до 80 датчиков с магниточувствительными преобразователями (Рис. А.5). Корпорация AICHI STELL первой в мире разработала датчик на основе ГМИ и ряд автомобильных сенсоров

Отечественные автомобили содержат намного меньше датчиков и большинство из них приобретается по импорту. Это объясняется недостаточным техническим уровнем отечественных датчиков, сравнительной дешевизной импортных, производимых массово, а также сложившимися производственными отношениями с зарубежными поставщиками. Занять этот рынок не просто, но возможно. Естественно, это может быть сделано достаточно быстро при государственной поддержке разработчиков и производителей.

Датчики угловой скорости – гироскопы ANGULAR и YAW RATE SENSORS.

Ключевые сферы применения, для которых разрабатываются новые гироскопы, – обнаружение крена машины и боковых опрокидываний (Rollover), навигационные системы (GPS и другие), контроль динамики автомобиля ESC, а также ABC и IMU.

Основные технологии, реализуемые в гироскопах: камертонные гироскопы Tuning Fork Gyroscope; полусферические резонансные гироскопы Wine Glass Resonator Gyroscopes; кольцевой резонатор – гироскоп Ring Resonator Gyroscope; вибрирующее колесо – гироскоп Vibrating Wheel; вращающееся колесо – гироскоп Spinning Wheel Gyroscope; микрооптические электромеханиче-

ские гиросистемы Micro-Optical-Electromechanical Systems (MOEMS) Gyros; интерферометрические MOEMS-гироскопы.

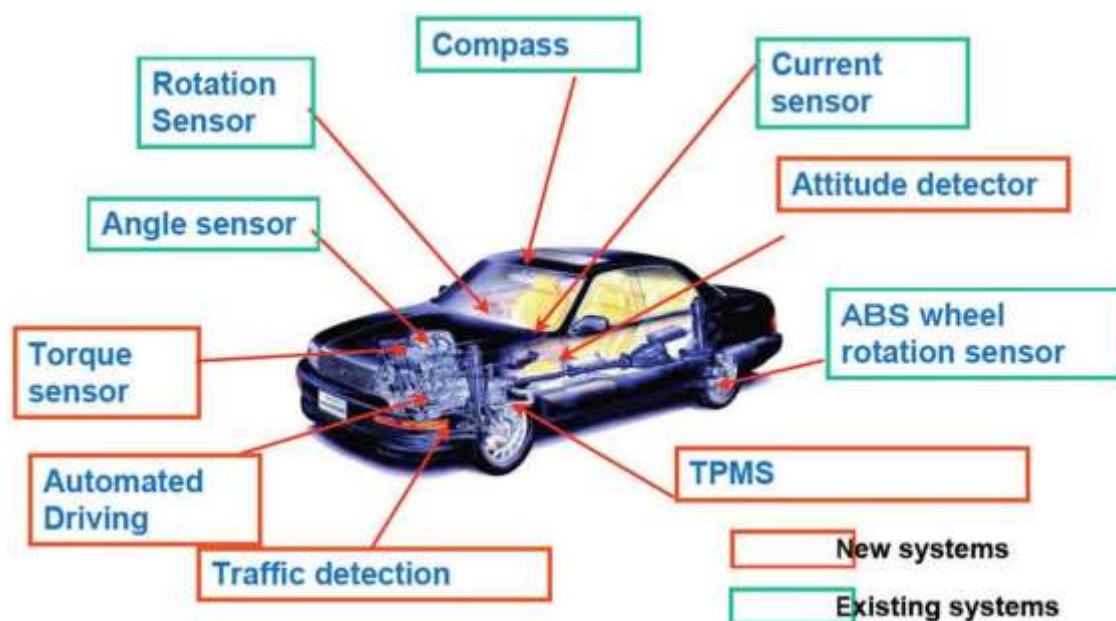


Рисунок А.5. Магниточувствительные датчики в современном автомобиле.

Список сайтов ведущих компаний – производителей автомобильных датчиков и OEM-электроники приведен в Таблице А.1.

К другим типам автомобильных датчиков относятся: датчик детонации; оптические детекторы солнечного света, сумерек и бликов; датчики влажности; датчики дождя; датчики уровня топлива (их основное назначение – измерение уровня топлива в бензобаке, новые применения – измерение уровня гидравлических и других жидкостей); проводные датчики сопротивления; датчики крутящего момента двигателя, коробки передач, рулевого управления; многоосевые микро-механические датчики инерции (включающие акселерометры и гироскопы); датчики систем обнаружения препятствий, расположенных на близком расстоянии; датчики систем обнаружения удаленных препятствий; датчики контроля процесса горения в двигателе внутреннего сгорания ENGINE COMBUSTION SENSORS; датчики безопасности MICRO-SAFING SENSORS (эти датчики включаются в состав модулей дополнительных подушек безопасности; для того чтобы детектировать удар вследствие столкновения одновременно с главным датчиком фронтального ускорения и быстрого реагирования в объемной емкостной ячейке верхний электрод и консоль контактируют друг с другом, вырабатывая сигнал «On»); датчики систем климат-контроля.

Описание автомобильного рынка датчиков иллюстрирует только основные типы датчиков и применения, для которых лишь перечислены самые актуальные технологии. Рисунок А.5 отражает применение магнитных технологий при создании датчиков указанных систем.



Таблица А.1. Список сайтов ведущих компаний – производителей автомобильных датчиков и OEM-электроники.

AB AUTOMOTIVE ELECTRONICS	<a href="http://www.abautomotive.com">www.abautomotive.com</a>	MEASUREMENT SPECIALTIES, INC.	<a href="http://www.msllusa.com/sensors">www.msllusa.com/sensors</a>
ADSEM, INC.	<a href="http://www.adsem.com">www.adsem.com</a>	MERITOR AUTOMOTIVE, INC.	<a href="http://www.arvinmeritor.com">www.arvinmeritor.com</a>
AININ SEIKI CO., LTD.	<a href="http://www.aisin.com">www.aisin.com</a> , <a href="http://www.aisinworld.com">www.aisinworld.com</a>	MELEXIS INC.	<a href="http://www.melexis.com">www.melexis.com</a>
ARVIN INDUSTRIES, INC.	<a href="http://www.arvinmeritor.com">www.arvinmeritor.com</a>	MEMSENSE	<a href="http://www.memsense.com">www.memsense.com</a>
ARVINMERITOR, INC.	<a href="http://www.arvinmeritor.com">www.arvinmeritor.com</a>	MEMSIC, INC.	<a href="http://www.memslc.com">www.memslc.com</a>
ALLEGRO MICROSYSTEMS, INC.	<a href="http://www.allegromicro.com">www.allegromicro.com</a>	METHODE ELECTRONICS, INC.	<a href="http://www.methode.com">www.methode.com</a>
ALPS ELECTRIC COMPANY LIMITED	<a href="http://www3.alps.co.jp">www3.alps.co.jp</a>	MICRALYNE INC.	<a href="http://www.micralyne.com">www.micralyne.com</a>
ALPS AUTOMOTIVE, INC.	<a href="http://www.alpsautomotive.com">www.alpsautomotive.com</a>	MICRON TECHNOLOGY INC.	<a href="http://www.micron.com">www.micron.com</a>
AMERICAN ELECTRONIC COMPONENTS, INC.	<a href="http://www.aecensors.com">www.aecensors.com</a>	MICROSEMI CORP.	<a href="http://www.microsemi.com">www.microsemi.com</a>
ANALOG DEVICES INC. (ADI)	<a href="http://www.analog.com">www.analog.com</a>	MICROTRAIN	<a href="http://www.microtrain.com">www.microtrain.com</a>
ANALOG ASSOCIATES	<a href="http://www.analogassociates.com">www.analogassociates.com</a>	MOTOROLA, INC.	<a href="http://www.motorola.com">www.motorola.com</a>
AUTOLIV, INC.	<a href="http://www.autoliv.com">www.autoliv.com</a>	MOVING MAGNET TECHNOLOGIES SA	<a href="http://www.movingmagnet.com">www.movingmagnet.com</a>
AUSTRIA MICROSYSTEMS AG	<a href="http://www.austriamicrosystems.com">www.austriamicrosystems.com</a>	MTS SENSORS DIVISION, SYSTEMS CORP. USA	<a href="http://www.mtsensors.com">www.mtsensors.com</a>
BEI DUNCAN, BEI TECHNOLOGIES, INC.	<a href="http://www.belduncan.com">www.belduncan.com</a>	MITSUBISHI ELECTRIC AUTOMOTIVE AMERICA, INC.	<a href="http://www.meaa-mea.com">www.meaa-mea.com</a>
BORG INSTRUMENTS AG	<a href="http://www.jonsoncontrols.com">www.jonsoncontrols.com</a>	MURATA MANUFACTURING CO.	<a href="http://www.murata.com">www.murata.com</a>
BORG-WARNER AUTOMOTIVE, INC.	<a href="http://www.bwauto.com">www.bwauto.com</a>	NGK SPARK PLUGS (USA), INC.	<a href="http://www.ngkntk.co.jp">www.ngkntk.co.jp</a>
BAE SYSTEMS	<a href="http://www.baesystems.co.uk">www.baesystems.co.uk</a>	NONVOLATILE ELECTRONICS, INC.	<a href="http://www.nve.com">www.nve.com</a>
BREED TECHNOLOGIES, INC.	<a href="http://www.breedtech.com">www.breedtech.com</a> , <a href="http://www.keysafetyinc.com">www.keysafetyinc.com</a>	NOVASENSOR INCORPORATED, GENERAL ELECTRIC COMPANY	<a href="http://www.novasensor.com">www.novasensor.com</a> , <a href="http://www.ge.com">www.ge.com</a> , <a href="http://www.gesensing.com">www.gesensing.com</a>
BOURNS, INC.	<a href="http://www.bourns.com">www.bourns.com</a>	NOVOTECHNIK STIFTUNG & COMPANY	<a href="http://www.novotechnik.com">www.novotechnik.com</a> , <a href="http://www.novotechnik.de">www.novotechnik.de</a> , <a href="http://www.novotechnik.us">www.novotechnik.us</a>
CHENYANG	<a href="http://www.chenyang-lsm.com">www.chenyang-lsm.com</a>	OMNIVISION TECHNOLOGIES INC.	<a href="http://www.ovt.com">www.ovt.com</a>
CHERRY ELECTRICAL PRODUCTS	<a href="http://www.cherrycorp.com">www.cherrycorp.com</a>	OMRON CORPORATION	<a href="http://www.omron.com">www.omron.com</a>
CHINA AUTOMOTIVE SYSTEMS	<a href="http://www.chinaautomotivesystems.com">www.chinaautomotivesystems.com</a>	OMRON AUTOMOTIVE	<a href="http://www.omronauto.com">www.omronauto.com</a>
CLARION CO., LTD.	<a href="http://www.clarion.co.jp">www.clarion.co.jp</a> , <a href="http://www.clarion.com">www.clarion.com</a>	RLS	<a href="http://www.ris.si">www.ris.si</a>
CONTINENTAL AUTOMOTIVE SYSTEMS, CONTINENTAL TEMIC	<a href="http://www.contitevesna.com">www.contitevesna.com</a> , <a href="http://www.conti-online.com">www.conti-online.com</a>	OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH	<a href="http://www.siemens.com">www.siemens.com</a>
CORRYS-DATRON	<a href="http://www.corrsys-datron.com">www.corrsys-datron.com</a>	OPTEK TECHNOLOGIES	<a href="http://www.optekinc.com">www.optekinc.com</a>
CROSSBOW TECHNOLOGY, INC.	<a href="http://www.xbow.com">www.xbow.com</a>	PANASONIC	<a href="http://www.panasonic.com">www.panasonic.com</a> , <a href="http://www.panasonic.co.jp/semicon">www.panasonic.co.jp/semicon</a>
CTS CORPORATION	<a href="http://www.ctscorp.com">www.ctscorp.com</a>	PIHER INTERNATIONAL CORP.	<a href="http://www.piher-nacasa.com">www.piher-nacasa.com</a>
CYPRESS SEMICONDUCTOR CORPORATION	<a href="http://www.cypress.com">www.cypress.com</a>	PHILIPS SEMICONDUCTORS	<a href="http://www.semiconductors.philips.com">www.semiconductors.philips.com</a>
DAIMLERCHRYSLER AG	<a href="http://www.daimlerchrysler.com">www.daimlerchrysler.com</a> , <a href="http://www.daimlerchrysler.de">www.daimlerchrysler.de</a>	PHILIPS ELECTRONICS N.V.	<a href="http://www.philips.com">www.philips.com</a>
DALSA CORPORATION	<a href="http://www.dalsa.com">www.dalsa.com</a>	POWER COMPONENTS OF MIDWEST, INC.	<a href="http://www.pcmidwest.com">www.pcmidwest.com</a>
DANA CORPORATION	<a href="http://www.dana.com">www.dana.com</a>	RAYTHEON COMPANY	<a href="http://www.raytheon.com">www.raytheon.com</a>
DELPHI CORPORATION DELPHI AUTOMOTIVE SYSTEMS CORP.	<a href="http://www.delphi.com">www.delphi.com</a>	ROBERT BOSCH GMBH, ROBERT BOSCH CORP.	<a href="http://www.bosch.de">www.bosch.de</a> , <a href="http://www.bosch.com">www.bosch.com</a> , <a href="http://www.boschus.com">www.boschus.com</a> , <a href="http://www.semiconductors.bosch.de">www.semiconductors.bosch.de</a> , <a href="http://www.oxygensensorwholesale.com">www.oxygensensorwholesale.com</a>
DENSO INTERNATIONAL AMERICA	<a href="http://www.denso-na.com">www.denso-na.com</a>	PREH GMBH	<a href="http://www.preh.com">www.preh.com</a>
DENSO CORPORATION	<a href="http://www.globaldenso.com">www.globaldenso.com</a>	RUF NORTH AMERICA	<a href="http://www.ruf-electronics.com">www.ruf-electronics.com</a>
DVT CORPORATION	<a href="http://www.dvtsensors.com">www.dvtsensors.com</a>	SENSOROR A/S	<a href="http://www.snl.nextframe.net">www.snl.nextframe.net</a> , <a href="http://www.infineon.com">www.infineon.com</a>
EATON CORPORATION	<a href="http://www.automotive.eaton.com">www.automotive.eaton.com</a>	SENSOR SCIENTIFIC, INC.	<a href="http://www.sensorsci.com">www.sensorsci.com</a>
ELESYS NORTH AMERICA INC.	<a href="http://www.elesys-na.com">www.elesys-na.com</a>	SENSOR SYSTEM SOLUTIONS, INC. (3S)	<a href="http://www.acsensor.com">www.acsensor.com</a>
ELMOS SEMICONDUCTOR AG	<a href="http://www.elmos.de">www.elmos.de</a>	SCHAEVITZ SENSORS	<a href="http://www.msllusa.com/schaevitz">www.msllusa.com/schaevitz</a>
ENDEVCO CORP.	<a href="http://www.endevco.com">www.endevco.com</a>	SIEMENS VDO AUTOMOTIVE AG	<a href="http://www.siemensvdo.com">www.siemensvdo.com</a>
FREESCALE SEMICONDUCTOR INC.	<a href="http://www.freescale.com">www.freescale.com</a>	SIEMENS WORLDWIDE SIEMENS AG	<a href="http://www.siemens.com">www.siemens.com</a>
FORD MOTOR CO.	<a href="http://www.ford.com">www.ford.com</a>	SIEMENS IN THE UNITED STATES	
FUJIKURA LTD.	<a href="http://www.fujikura.co.jp">www.fujikura.co.jp</a>	SILICON DESIGNS	<a href="http://www.silicondesigns.com">www.silicondesigns.com</a>
GENERAL MOTORS CORPORATION GENERAL ELECTRIC COMPANY	<a href="http://www.gm.com">www.gm.com</a>	SILICON MICROSTRUCTURES INCORPORATED	<a href="http://www.si-micro.com">www.si-micro.com</a>
GE THERMOMETRICS CORPORATION	<a href="http://www.gesensing.com">www.gesensing.com</a>	SILICON SENSING SYSTEMS (SSS)	<a href="http://www.siliconsensing.com">www.siliconsensing.com</a>
GILL SENSORS	<a href="http://www.gillsensors.co.uk">www.gillsensors.co.uk</a>	SCHMIDT FEINTECHNIK	<a href="http://www.schmidt-feintechnik.de">www.schmidt-feintechnik.de</a>
HAMAMATSU PHOTONICS KK	<a href="http://www.hama-comp.com">www.hama-comp.com</a>	SMAL CAMERA TECHNOLOGIES	<a href="http://www.cypress.com">www.cypress.com</a>
HAMLIN ELECTRONICS EUROPE LIMITED	<a href="http://www.hamlin.com">www.hamlin.com</a>	SPINIX CORPORATION	<a href="http://www.spinix.com">www.spinix.com</a>
HELLA KGAA HUECK & CO	<a href="http://www.hella.com">www.hella.com</a>	SSI TECHNOLOGIES, INC.	<a href="http://www.ssi technologies.com">www.ssi technologies.com</a>
HERAEUS SENSOR TECHNOLOGY	<a href="http://www.heraeus-sensor-nite.de">www.heraeus-sensor-nite.de</a>	STARGATE MOBILE	<a href="http://www.stargatemobile.com">www.stargatemobile.com</a>
HI-STAT MANUFACTURING	<a href="http://www.histat.com">www.histat.com</a>	ST MICROELECTRONICS	<a href="http://www.st.com">www.st.com</a>
HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS (HAS)	<a href="http://www.hitachi.co.jp">www.hitachi.co.jp</a>	STONERIDGE, INC.	<a href="http://www.stonridge.com">www.stonridge.com</a>
HITACHI AUTOMOTIVE PRODUCTS (USA), INC.	<a href="http://www.hap.com">www.hap.com</a>	SYMEX TECHNOLOGIES	<a href="http://www.symex.com">www.symex.com</a>
HITACHI METALS AMERICA, LTD.	<a href="http://www.hitmet.com">www.hitmet.com</a>	SYSTRON DONNER AUTOMOTIVE DIVISION	<a href="http://www.systronauto.com">www.systronauto.com</a>
HL-PLANARTECHNIK GMBH	<a href="http://www.hiplanar.com">www.hiplanar.com</a>	TAKATA	<a href="http://www.takata.com">www.takata.com</a>
HONEYWELL SENSING AND CONTROL	<a href="http://www.honeywell.com">www.honeywell.com</a> , <a href="http://www.honeywell.ru">www.honeywell.ru</a>	TEMIC	<a href="http://www.temic.de">www.temic.de</a> , <a href="http://www.temic.com">www.temic.com</a> , <a href="http://www.conti-online.com">www.conti-online.com</a>
IC-HAUS GMBH	<a href="http://www.ichaus.com">www.ichaus.com</a>	TENNECO INC.	<a href="http://www.tenneco-automotive.com">www.tenneco-automotive.com</a>
INFINEON TECHNOLOGIES NORTH AMERICA CORP.	<a href="http://www.infineon.com">www.infineon.com</a>	THERM-O-DISC	<a href="http://www.thermodisc.com">www.thermodisc.com</a>
IRC	<a href="http://www.irctt.com">www.irctt.com</a>	TEXAS ADVANCED OPTOELECTRONIC SOLUTIONS, INC. (TAOS, INC.)	<a href="http://www.taosinc.com">www.taosinc.com</a>
JOHNSON CONTROLS, INC.	<a href="http://www.jci.com">www.jci.com</a>	TEXAS INSTRUMENTS	<a href="http://www.ti.com">www.ti.com</a>
JEWELL INSTRUMENTS, LLC	<a href="http://www.jewellinstruments.com">www.jewellinstruments.com</a>	THERMOMETRICS	<a href="http://www.thermometrics.com">www.thermometrics.com</a>
KAVLICO CORPORATION	<a href="http://www.kavlico.com">www.kavlico.com</a>	TRANSENSE TECHNOLOGIES PLC	<a href="http://www.transense.co.uk">www.transense.co.uk</a>
KEIHIN CORPORATION	<a href="http://www.keihin.com">www.keihin.com</a>	TRANS-TEK, INC.	<a href="http://www.transstekinc.com">www.transstekinc.com</a>
KEY SAFETY SYSTEMS INC.	<a href="http://www.keysafetyinc.com">www.keysafetyinc.com</a>	TRW AUTOMOTIVES TRW, INC.	<a href="http://www.trw.com">www.trw.com</a>
KIONIX, INC.	<a href="http://www.kionix.com">www.kionix.com</a>	TT ELECTRONICS PLC	<a href="http://www.ttelectronics.com">www.ttelectronics.com</a>
KISTLER INSTRUMENT CORPORATION	<a href="http://www.kistler.com">www.kistler.com</a>	TYCO INTERNATIONAL LIMITED	<a href="http://www.tycoelectronics.com">www.tycoelectronics.com</a>
KOYO SEIKO CO., LTD.	<a href="http://www.koyoselko.com">www.koyoselko.com</a>	U.S. SENSOR CORP.	<a href="http://www.ussensor.com">www.ussensor.com</a>
LEAR CORP.	<a href="http://www.lear.com">www.lear.com</a>	VISHAY	<a href="http://www.vishay.com">www.vishay.com</a>
MADISON COMPANY	<a href="http://www.madisonco.com">www.madisonco.com</a>	VALEO S.A.	<a href="http://www.valeo.com">www.valeo.com</a>
MAGNA INTERNATIONAL, INC.	<a href="http://www.magnaint.com">www.magnaint.com</a>	VISTEON AUTOMOTIVE SYSTEMS, VISTEON CORP.	<a href="http://www.visteon.com">www.visteon.com</a>
MAGNA-LASTIC DEVICES, INC.	<a href="http://www.mdl-sensor.com">www.mdl-sensor.com</a>	VTI TECHNOLOGIES	<a href="http://www.vti.fi">www.vti.fi</a>
MAGNETIC SENSORS CORPORATION	<a href="http://www.magsensors.com">www.magsensors.com</a>	WABASH TECHNOLOGIES	<a href="http://www.wabashtech.com">www.wabashtech.com</a>
MANNESMANN AG	<a href="http://www.mannesmann.com">www.mannesmann.com</a> , <a href="http://www.mannesmann.de">www.mannesmann.de</a>	WAYCON POSITIONSMESSTECHNIK GMBH	<a href="http://www.waycon.de">www.waycon.de</a>
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.	<a href="http://www.panasonic.com">www.panasonic.com</a>	ZETEX	<a href="http://www.zetex.com">www.zetex.com</a>
MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.	<a href="http://www.mew.co.jp">www.mew.co.jp</a>		
MAXIM INTEGRATED PRODUCTS	<a href="http://www.maxim-ic.com">www.maxim-ic.com</a>		
MICRONAS INTERMETALL	<a href="http://www.micronas.com">www.micronas.com</a>		
MICROSENSORS, INC.	<a href="http://www.microsensors.com">www.microsensors.com</a>		

Автомобильная промышленность будет оставаться крупнейшим рынком, однако темпы роста будут также сильны в военных и аэрокосмических применениях.

## А.2. Исследование рынка топливных элементов

Технико-экономическая оценка рыночного потенциала полученных результатов в области твердо-оксидных газоразделительных мембран и топливных элементов

Объем российского рынка мембран для газоразделения по данным за 2008 г. представлен в Таблице А.2 [50]. Газоразделительные мембраны на отечественном рынке представлены только в виде модулей на основе полимерных диффузионных капиллярных мембран. Применение оксидных мембран осложнено трудностями подбора материалов мембраны. Большинство работ находятся в состоянии незаконченной НИР. Результаты, полученные в рамках данного проекта, позволяют сформулировать техническое задание для ОКР. И только по успешному окончанию ОКР появится возможность оценить рыночный потенциал твердо-оксидных мембран для газоразделения и сравнить потенциал их производства с потенциалом производства присутствующих на рынке полимерных диффузионных капиллярных мембран. Предпосылки для успеха оксидных мембран есть, так как их материалы обладают значительно большими значениями парциальных проводимостей и более устойчивы особенно в окислительных средах при повышенных температурах по сравнению с полимерными мембранами.

Таблица А.2. Объем российского рынка мембран для газоразделения по данным за 2008 г.

Наименование товарной группы	Производитель продукта	Класс мембран	Поставка в натуральном выражении, м <sup>2</sup>	Стоимость поставки, тыс.долл.
Модули на основе полимерных диффузионных капиллярных мембран для газоразделения	Generon, UBE Industries	ГР	600 000	82 750

Представление о емкостях отечественного рынка и возможного экспорта твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ) можно получить на основе анализа рынка и производственных возможностей, проведенного Уральским электрохимическим комбинатом (УЭХК) для ближайшего конкурента ТОТЭ – щелочного топливного элемента (ЩТЭ). УЭХК совместно с Уральским электромеханическим заводом и НПО «Автоматики» готов приступить к НИОКР и к последующему производству ЩТЭ. Необходимое, по мнению представителей УЭХК, для организации этих работ финансирование показано в Таблице А.3, а предлагаемый объем продаж в Таблице А.4 [51].

Согласно данным Некоммерческого партнёрства «Всероссийский теплотехнический научно-исследовательский институт» аналитики предсказывают, что в 2010 году на международном рынке будет продано энергосистем, основанных на ТОТЭ, на сумму около 443 млн. долларов США [52].

Таблица А.3. Необходимое финансирование для организации НИОКР и последующего производства ЦТЭ.

	млн. руб.						ИТОГО млн. руб.
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
НИОКР и изготовление опытных образцов	83	92	96	120	127	142	660
Капитальные затраты на подготовку производства 1 МВт в год	36	80	100				216
Капитальные затраты на подготовку производства 5 МВт в год				123	118	118	359
ИТОГО	119	172	196	243	245	260	1235

Таблица А.4. Предлагаемый объем продаж.

	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	ИТОГО
Производство ЭХГ, шт.	10	10	10	50	50	50	50	50	280
Реализация ЭХГ по цене €10000 за кВт, млн.€/млн. руб.	10/370	10/370	10/370						30/1110
Реализация ЭХГ по цене 3000 € за кВт, млн.€/млн. руб.				15/555	15/555	15/555	15/555	15/555	90/3330
ИТОГО, млн.€/млн. руб.	10/370	10/370	10/370	15/555	15/555	15/555	15/555	15/555	120/4440

Применение ТОТЭ осложнено трудностями производства тонких газоплотных покрытий для классического электролита (стабилизированный диоксид циркония) или сложностью подбора материалов для других более перспективных электролитов. Множество работ находятся в состоянии незаконченной НИОКР. Результаты, полученные в рамках данного проекта, позволяют сформулировать техническое задание для ОКР. И только по успешному окончанию ОКР появится возможность оценить рыночный потенциал ТОТЭ. Предпосылки для успеха ТОТЭ есть, так как опытные образцы именно твердо-оксидных топливных элементов демонстрируют максимальные значения КПД.

### А.3. Исследование рынка преобразователей длины волны лазерного излучения

Результатом работы являются лабораторные образцы оптических элементов для преобразования длины волны лазерного излучения на основе монокристаллов семейства ниобата лития с периодической доменной структурой, изготовленной с нанометрической точностью.

Оптические элементы преобразователей длины волны лазерного излучения предназначены для изготовления твердотельных, диодных и волоконных лазеров и систем на их основе для при-

менения в различных областях народного хозяйства и оборонной промышленности. Надежный компактный синий лазерный источник при использовании в качестве биомедицинского инструмента заменит аргоновый лазер, что приведет к значительному уменьшению потребляемой энергии (в 100 раз) и размеров (в 50 раз). В системах хранения информации разрабатываемые компактные лазерные источники могут использоваться при создании оптической памяти.

Преобразователи длины волны излучения открывают широкие возможности для производства лазеров различного типа, что, в частности, позволяет изготавливать недорогие и компактные лазеры синего и зеленого диапазона мощностью до 10 Ватт, широко применяемые в промышленности. Уникальные характеристики преобразователей позволяют создавать лазеры с ранее не достижимыми энергетическими и массогабаритными параметрами. Важно отметить, что такие преобразователи могут быть использованы не только для диодных и твердотельных лазеров, но и для волоконных лазеров, рынок которых в последние годы неуклонно растет.

Естественно, что для реализации продукта, которым могут быть как сами оптические элементы, так и лазерные источники с изменением длины волны с помощью элемента с прецизионной периодической доменной структурой, необходимо провести маркетинговые исследования рынка лазеров.

В условиях мирового экономического кризиса объем мирового рынка лазеров в 2009 году составил \$5.32 млрд. долларов (Таблица А.5.), что на 24,1% меньше чем в 2008 году (в 2008 г. – 7,12 млрд. долларов, в 2007 году – 6,87 млрд. долларов) и примерно равно уровню 2003 года. Многие экономисты предсказывают, что потребуется около трех лет для того чтобы достичь уровня 2008 года.

Наибольшую часть рынка заняли лазеры для телекоммуникаций и оптической памяти, за ними следуют лазерные источники излучения для обработки материалов, для медицинских применений и для измерений и исследований.

Таблица А.5. Сегментация мирового рынка лазеров в 2009, (5.32 млрд. USD)

Название сегмента	%	млн. USD
1. Коммуникации и оптическая память	55,2	2936,64
2. Обработка материалов	25,7	1367,24
3. Медицина	6,1	324,52
4. Оборона и фундаментальные исследования	5,7	303,24
5. Инструментарий и сенсоры	3,4	180,88
6. Запись изображений	0,6	31,92
7. Дисплеи и шоу бизнес	0,4	21,28
8. Прочие	2,7	143,64

В то время как полупроводниковая индустрия, телекоммуникации и обработка промышленных материалов в 2009 году испытывали сильный спад, в секторах контрольно-измерительных приборов, военной промышленности и биомедицинского оборудования рынок был существенно более активным. Поэтому далеко не каждая лазерная фирма пострадала в 2009-м, есть примеры удвоения объёмов продаж за этот год.

На 2010 г. прогнозируется рост общего объёма продаж лазерных источников излучения на 11,1% – до 5,91 млрд. долл./год, и в каждом из секторов этого рынка динамика будет своя. В 2009 г., так же, как и в предыдущие годы, 81% продаж лазеров было сконцентрировано в трёх основных сегментах: телекоммуникации, оптическая память, обработка материалов.

Рынок лазерных систем, то есть аппаратуры на основе лазеров, превышает рынок источников лазерного излучения более чем в 10 раз.

Среди многочисленных областей применения лазеров с преобразованием длины волны следует отметить, прежде всего: проекционную технику, лазерную локацию, зондирование атмосферы, медицинскую диагностику, хирургию, маркировку изделий и обработку материалов, в том числе прецизионную резку драгоценных камней и пластин кремния.

Таким образом, основными потребителями продукта являются производители лазеров для широкого спектра применений. Потребности рынка в высокоэффективных (с эффективностью преобразования более 60%) преобразователей лазерного излучения средней мощности (от 0,1 до 10 Ватт) весьма велики.

Лазерная индустрия России сейчас весьма конкурентоспособна, в значительной степени штат ведущих мировых лазерных компаний укомплектован российскими специалистами. И в самой России имеется целый ряд фирм, производящих самые современные лазерные комплексы.

Именно лазерная техника играет центральную роль в происходящих в последнее время изменениях технологического уклада, которые связаны с резким повышением гибкости и мобильности производства, энергоэффективностью, снижением издержек и, одновременно, выходом на новый уровень качества продукции.

В настоящее время ни одно из стратегически важных технологических направлений в мире не обходится без использования лазеров при обработке материалов. Лазерные технологии активно применяются в электронном машиностроении, автомобилестроении, в атомной, космической, авиационной и судостроительной промышленности, в медицине и практически во всех направлениях оборонного производства. Лазеры широко используются малыми фирмами и мини заводами, выполняющими услуги и производящими мелкосерийную продукцию под заказ, в том числе в рекламном и в строительном бизнесе, в производстве изделий широкого потребления.

Лазерные технологии обработки материалов в современном производстве закономерно пользуются большим спросом, так как они обеспечивают целый ряд преимуществ: позволяют по-

высить качество, производительность, снизить себестоимость, обеспечить экологическую чистоту производства, а по целому ряду направлений достигнуть максимальных на сегодняшний день технических и экономических результатов. При этом современные лазерные технологические комплексы энергоэффективны, гибки, позволяют легко перестраивать технологический процесс и унифицировать оборудование. Таким образом, сегодня лазерные технологии во многом определяют развитие практически всех отраслей современной промышленности. Поэтому степень развития и темпы роста лазерных технологий отражают мощь, статус и технологическое положение страны на мировом рынке.

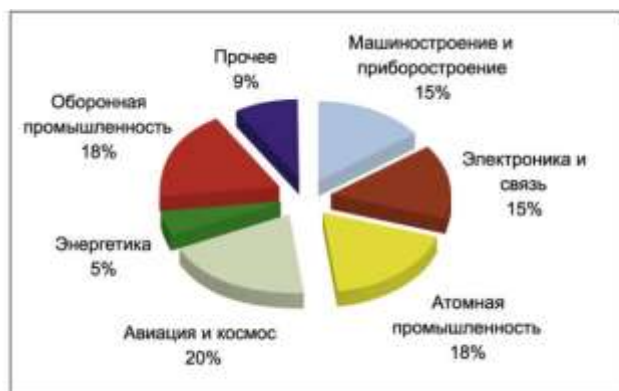


Рисунок А.6. Распределение спроса на лазерные технологические системы по отраслям.

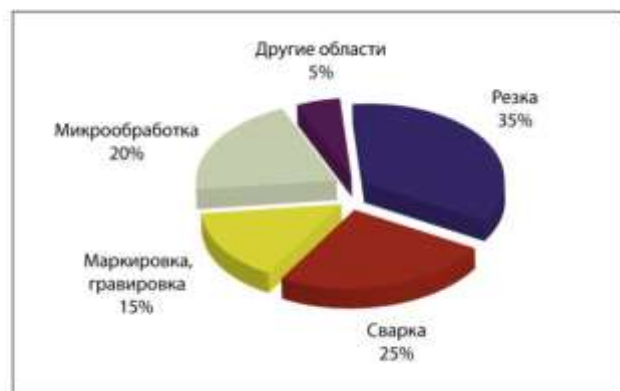


Рисунок А.7. Распределение спроса на лазерные технологические системы по основным технологическим операциям.

На Рисунках А.6. и А.7. приведено примерное распределение спроса на лазерные технологические системы в России по отраслям и основным технологическим операциям (данные получены из анализа запросов, поступивших на оборудование в 2007-2009 гг.). Однако следует иметь в виду, что количественные соотношения между различными сегментами и темпы их роста быстро меняются, что связано с развитием самих отраслей и с различным прогрессом в создании лазерных систем. Так, с появлением мощных волоконных лазеров возникли новые возможности использования лазерных технологий в машиностроении, и начал расширяться сегмент машиностроения. Разработки новых источников энергии, систем управления, навигации, фотоэлектрических устройств стимулируют направление, связанное с лазерной микрообработкой.

В настоящее время на российском рынке востребован весь спектр лазерных технологий обработки материалов. Основные потребители предприятия базовых отраслей промышленности. Развивается также спрос со стороны малого бизнеса, но общий объем закупок нового оборудования невелик и может быть оценен примерно в 34 миллиарда рублей. Из-за недостатка средств многие предприятия вынуждены приобретать оборудование, бывшее в употреблении. С началом кризиса упал спрос на наиболее дорогостоящее и импортное оборудование, при этом объем продаж российских производителей лазерных технологических систем по целому ряду направлений

даже вырос, что связано с импортозамещением и продолжающимся переоборудованием стратегических отраслей.

Рассмотрим подробнее текущую ситуацию на рынке в условиях кризиса по направлениям.

### **Лазерная резка**

В настоящее время лазерная резка применяется во всех отраслях промышленности от раскроя листового металла для корпусов различных приборов до изготовления строительных конструкций, деталей машин, узлов летательных аппаратов, судов, специальных изделий. В этом сегменте рынка лазерных технологий до последнего времени преобладали системы на CO<sub>2</sub> лазерах. Сейчас на российском рынке активно работает большая часть известных мировых производителей таких систем как Trumpf (Германия), Bystronic (Швейцария) Mazak (Япония), Prima Industrie (Италия), Knuth Werkzeugmaschinen GmbH (Германия), AMADA (Япония), FINNPOWER (Финляндия) и др. Они предлагают как новые, так и бывшие в употреблении комплексы и контролируют значительную часть российского рынка раскройных систем на CO<sub>2</sub> лазерах, существует и отечественные комплексы с CO<sub>2</sub> лазерами. Основные производители таких систем ЗАО «ТехноЛазер» и ЗАО «Лазерные комплексы» (Шатура), однако их объемы продаж не превышают 10 – 15% рынка.

Общее количество поставляемых новых систем в последние годы составляло 25 – 35 штук в год. Основные производители таких систем – НПЦ «Лазеры и аппаратура ТМ» (Зеленоград), НПФ «ТЕТА» (Москва). До кризиса ежегодный рост объемов продаж комплексов для резки составлял не менее 30%. В 2010 г. спрос на системы для резки начинает восстанавливаться после спада, по некоторым оценкам даже при самых неблагоприятных условиях к 2015 году объем продаж таких систем на российском рынке составит не менее 300 млн. долларов.

После кризиса в выигрыше будет тот, кто найдет новые пути. И здесь именно в области лазерной техники у российских компаний есть шанс, так как те ноу-хау, на которые сегодня возлагаются наибольшие надежды (волоконные лазеры, микрооптика, кинематические системы на линейных двигателях) созданы российскими специалистами. В первую очередь речь идет о волоконных лазерах, разработанных и производящихся транснациональной научно-технической корпорацией IPG Photonics Corporation, выросшей из российской компании НТО «ИРЭ-Полус» (основатель и руководитель – В.П. Гапонцев). В настоящее время эта группа является единственным в мире производителем промышленных волоконных лазеров мультикиловаттного диапазона (до 50 кВт) для резки, сварки и термообработки, а также лидером продаж по большинству других типов волоконных лазеров. Являясь отечественной компанией, НТО «ИРЭ-Полус» успешно внедряет передовые разработки в области лазерной техники в России и принимает активное участие в работах по созданию отечественных технологических систем нового поколения.

Другой составляющей прорыва может стать освоение российскими фирмами НППЦ «Лазеры и аппаратура ТМ» (Зеленоград) и ВНИТЭП (Дубна) производства нового поколения кинематических систем на основе прямого электромагнитного привода (линейных синхронных двигателей).

### **Лазерная сварка и наплавка**

Для лазерной сварки и наплавки сейчас широко используются установки с импульсными твердотельными лазерами с ламповой накачкой. Применение импульсных лазеров обеспечивает минимальную зону термического влияния на материал, что позволяет сохранить геометрию свариваемых изделий практически без изменений. Поэтому установки с твердотельными лазерами нашли широкое применение при производстве приборов электронной техники, точного приборостроения, ювелирных и медицинских изделий, ремонта и восстановления пресс-форм и других ответственных изделий. Эти установки используются в атомной, аэрокосмической, электронной и оборонной отраслях промышленности.

В настоящее время объем продаж таких систем значительно уступает объему продаж систем для резки, но в ближайшее время здесь ожидаются существенные изменения, связанные с появлением мощных волоконных лазеров, которые имеют целый ряд принципиальных технических преимуществ. Системы сварки с волоконными лазерами активно применяются в автомобилестроении, авиастроении и судостроении, нефтяной и газовой отраслях (например, для сварки труб).

На российском рынке комплексы для сварки с  $\text{CO}_2$  лазерами предлагаются как зарубежными, так и российскими фирмами. По оценкам экспертов, объем российского рынка в этом сегменте уже в ближайшие годы может составить сотни миллионов долларов.

Другим перспективным направлением является применение диодных лазеров, способных решать, в том числе, задачи по сварке полимерных материалов. К этой же категории следует отнести комплексы для объемной реструктуризации и термоупрочнения поверхностей.

Среди ведущих производителей лазерных диодов и систем на их основе в России следует отметить компанию НТО «ИРЭ-Полюс» (г. Фрязино, Московской обл.), входящую в международную группу IPG Photonics.

### **Лазерная маркировка и гравировка**

Лазерная маркировка и гравировка используется практически во всех отраслях промышленного производства для контроля качества и объемов, нанесения надписей на приборные панели, измерительный инструмент, клавиатурные поля, изготовления маркировочных и mnemonic табличек и шильдиков идентификационного и защитного кодирования промышленных образцов, художественной и серийной маркировки и отделки промышленной продукции и сувенирных образцов.



В установках для маркировки в настоящее время используются четыре типа систем: CO<sub>2</sub> лазеры, Nd:YAG лазеры с ламповой накачкой, твердотельные лазеры с диодной накачкой и импульсные волоконные лазеры. Каждый из используемых лазеров имеет свои преимущества и недостатки и занимает свою рыночную нишу. Наиболее перспективны волоконные лазеры – это наиболее быстрорастущий сегмент рынка.

### **Микрообработка**

Лазерные технологии микрообработки позволяют осуществлять микросварку и резку, сверление сверхмалых отверстий в матрицах и фильерах из сверхтвердых материалов, фрезерование и формообразование, размерную обработку, изготовление сверхплотных масок и трафаретов, функциональную лазерную настройку, послойное удаление пленок, реструктуризацию и многие другие технологии микро- и нанообработки. Эти лазеры и лазерные системы принципиально отличаются от других: средняя мощность их, как правило, не превышает 100 Вт, однако пиковые ее значения должны составлять от единиц киловатт до десятков и более мегаватт, а плотность мощности в лазерном пятне должна быть достаточной для осуществления испарения (возгонки) материала. Нередко требуется, чтобы лазерное излучение генерировалось не только в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне (около 1 мкм), но и в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, так как зона термического влияния очень мала и не должна превышать долей или единиц микрон. Одновременно следует обеспечить быстрое взаимное перемещение объектов обработки и лазерного луча с субмикронными точностями.

Реальная потребность в лазерных системах этого класса в России возникла несколько лет назад на предприятиях стратегических отраслей промышленности и связана с начавшимся технологическим перевооружением. В последнее время спрос на лазерную микрообработку вырос в связи с развитием еще одного перспективного направления — энергосберегающих технологий, в том числе производства фотоэлементов нового поколения. При производстве фотоэлементов лазерные технологии используются при резке и скрайбировании (нанесении линейных надрезов заданной глубины на поверхность технологической заготовки с обеих сторон), структурировании поверхности, реструктурировании пленок, прошивке отверстий, изоляции краев, обжиге/поджиге контактов. В России единственным разработчиком лазерных технологических систем данного класса является ЗАО НИИ ЭСТО, работающее по этому направлению в тесной кооперации с НТО «ИРЭ-Полус» и рядом зарубежных компаний.

Развитие солнечной энергетики и энергосберегающих технологий является в условиях кризиса одним из приоритетов национальной инновационной политики. В последнее время интерес к ней проявляют и частные инвесторы.

Преобладают в настоящий момент в данном сегменте рынка западные компании, но предлагаемое ими оборудование имеет очень высокую цену вследствие маркетинговой политики ино-

странных компаний и максимально высокой прибылью. С учетом этого фактора и в свете заявленного президентом и правительством курса на развитие отечественной солнечной энергетики, весьма вероятно, что российские производители сумеют занять ощутимую долю рынка в данном сегменте.

### **Прочие применения**

Интерес представляет лазерное оборудование для фотолитографии и стереолитографии (3D прототипирование). В настоящее время объем продаж таких систем на российском рынке невелик – из-за высокой цены и сложности существующего оборудования. Однако динамика такова, что ожидается рост спроса на подобные системы даже в условиях кризиса, но на рынке нового оборудования сейчас представлены только иностранные производители.

### **Обобщения и выводы**

До кризиса годовой рост объемов продаж лазерного оборудования для обработки материалов значительно превосходил темы роста промышленного производства и составлял не менее 30%, а по новым направлениям – до 40-50%. Этот рост существенно замедлился, но не прекратился даже в условиях кризиса.

В настоящее время на российском рынке активно работают практически все основные мировые производители оборудования и поставщики компонент. Эти фирмы создают представительства и сервисные группы, активно привлекают на работу российских специалистов. Однако большинство предлагаемых в России систем нельзя отнести к последнему поколению. На рынке много оборудования бывшего в употреблении, поскольку весьма высока цена.

Иностранные высокотехнологичные компании, в том числе – созданные нашими соотечественниками, в последнее время проявляют большой интерес к сотрудничеству с российскими производителями технологических систем и в рамках этого сотрудничества уже появились первые совместные разработки.

Российские производители лазерных систем – это не более 10 – 12 частных малых фирм численностью 20 – 70 сотрудников (исключение составляет НТО «ИРЭ-Полюс», со штатом 350 человек). Но, несмотря на невысокие финансовые возможности, российским производителям удастся создавать конкурентоспособные современные системы для отдельных сегментов рынка (маркировка, микрообработка, импульсная сварка, резка). Как правило, эти компании имеют отлаженную систему сервиса своего оборудования и в последние годы активно участвуют в международной кооперации. В России возникла сеть предприятий «системных интеграторов», близких к заказчику и применяющих самые последние технологические разработки.

В последние несколько лет на рынке появился принципиально новый продукт – волоконные лазеры. По оценкам практически всех экспертов в ближайшие 4 – 6 лет системы с волокон-

ными лазерами смогут занять более половины мирового рынка лазерного оборудования. Эти лазеры созданы транснациональной научно-технической корпорацией российского происхождения IPG Photonics, которая вместе с входящей в её состав НТО «ИРЭ-Полюс» производит широкую гамму волоконных лазеров различного уровня мощности, и является единственным в мире производителем промышленных волоконных лазеров мульткиловаттного диапазона (до 50 кВт) для резки, сварки и термообработки. Таким образом, Россия уже сейчас владеет ключевой технологией по созданию лазеров последнего поколения.

Очевидно, что в условиях кризиса инвестиции в приобретение российского (или совместно произведенного российскими и западными компаниями) лазерного технологического оборудования является одной из лучших стратегий в целом ряде отраслей.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ Б. СПИСКИ ОРГАНИЗАЦИЙ-ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ ЦКП**

### **2009 год**

1. ГК «Российская корпорация нанотехнологий»
2. ЗАО «Научно-производственный комплекс «Вторичные источники питания»»
3. МА «Большой Урал»
4. ОАО «Всероссийский НИИ неорганических материалов им. академика А.А.Бочвара»
5. ОАО «НПК «Уралвагонзавод»»
6. ОАО «Уральский электрохимический комбинат»
7. ООО «Милант»
8. ООО «Уральский завод гражданской авиации»
9. ООО «Композит СТ»
10. ООО «Лабфер»
11. ЗАО «УРАЛИНТЕХ»
12. ООО КБ «ЧКЗ-Югсон»
13. ООО НПК «Магнитные композиционные материалы»
14. ООО НПП «Технология»
15. ООО Транспортная компания «УРАЛ»
16. ФГУН «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий»
17. ФГУП «НПО автоматики»
18. ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
19. ФГУП «Уральский научно-исследовательский химический институт с Опытным заводом»

### **2010 год**

1. ГК «Российская корпорация нанотехнологий»
2. ЗАО «Научно-производственный комплекс «Вторичные источники питания»»
3. ОАО «НПК «Уралвагонзавод»»
4. ОАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания»
5. ООО «Лабфер»
6. ООО «Премиум клиник»
7. ООО «Русский магний»
8. ЗАО «УРАЛИНТЕХ»
9. ООО НПП «Технология»

10. ФГУН «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий»
11. ФГУП «НПО автоматики»

**2009-2010 годы**

1. ГК «Российская корпорация нанотехнологий»
2. ЗАО «Научно-производственный комплекс «Вторичные источники питания»»
3. МА «Большой Урал»
4. ОАО «Всероссийский НИИ неорганических материалов им. академика А.А.Бочвара»
5. ОАО «НПК «Уралвагонзавод»»
6. ОАО «Уральский электрохимический комбинат»
7. ООО «Милант»
8. ООО «Уральский завод гражданской авиации»
9. ООО «Композит СТ»
10. ООО «Лабфер»
11. ЗАО «УРАЛИНТЕХ»
12. ООО КБ «ЧКЗ-Югсон»
13. ООО НПК «Магнитные композиционные материалы»
14. ООО НПП «Технология»
15. ООО Транспортная компания «УРАЛ»
16. ФГУН «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий»
17. ФГУП «НПО автоматики»
18. ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
19. ФГУП «Уральский научно-исследовательский химический институт с Опытным заводом»
20. ОАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания»
21. ООО «Премиум клиник»
22. ООО «Русский магний»